

Дисперсные и ультрадисперсные материалы

- Эволюция от молекул к материалам. Кластерные серии.
- Наноструктуры, нанокомпозиты и нанореакторы.
- Фрактальные модели дисперсных систем.
- Пористые неорганические мембраны.
- Процессы диспергирования и смешения порошков.
- Ультрадисперсные металлы с необычными функциями.
- Новые технологии получения ультрадисперсных материалов, основанные на синергетике химического и физического воздействия.

(часть материала передана группой А.А.Вертегела)

«Сборка» т/ф систем (bottom-up)

Атомизированный пар →

Молекулы →

Ассоциаты →

Кластеры →

(Супрамолекулярные образования, клатраты)

Агрегаты →

Наночастицы →

Наноконпозиты →

Твердое тело

(Разупорядочение, дефекты)

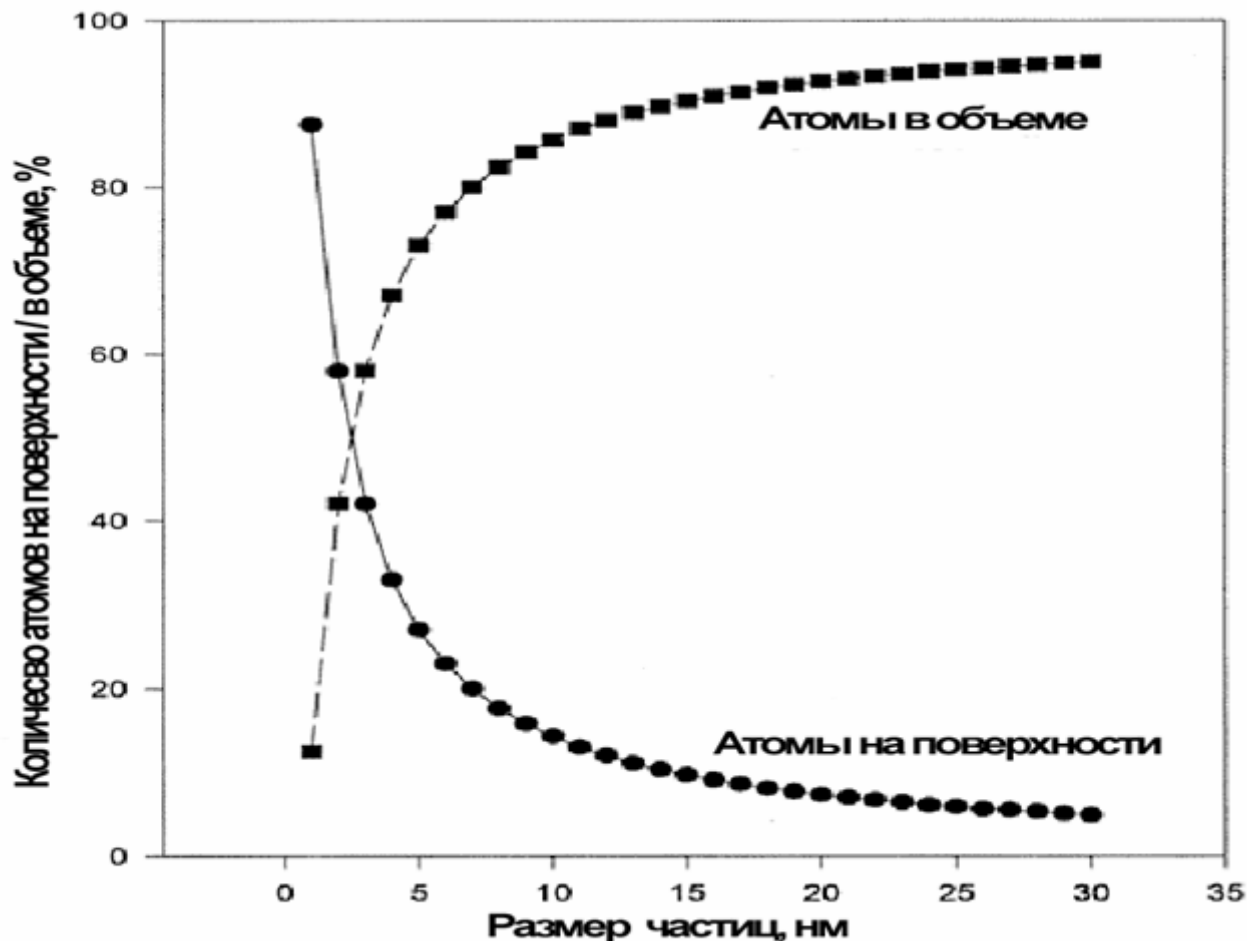
Шкала размеров

Типы металлических частиц	I	II	III	IV	V	VI	
Количество атомов, q	1	2	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
Средний диаметр, d , Å	2,4-3,4	4,5-6,0	5,5-8,0	8-20	20-100	100-300	> 300
% поверхност- ных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	< 2
Количество внутренних слоев в частице	0	0	0	1-3	4-18	> 18	много
Соединения, по- лученные при взаимодействии с лигандами	ML_n	L_nM-ML_n	M_qL_n $q/n < 1$ малые	M_qL_n $q/n \approx 1$ средние	M_qL_n $q/n > 1$ большие	M_qL_n $q > n$ гигантские	$M_qL(ad)_n$ $q \gg n$
	Моноядерные соединения металлов	Биядерные соединения со связями металл-металл	Кластерные соединения металлов			Коллоидные металлы, черни	Ультрадисперсные металлические частицы

Наносистемы и наноматериалы

- Избыточная **поверхностная энергия**
- **Отсутствие** точечных дефектов
- Эволюция наносистем в результате консервативной и диссипативной **самоорганизации**
- Наноматериалы обычно формируются как **консервативные** структуры, а функционируют и эволюционируют как **диссипативные** структуры (стабилизация путем взаимодействия с окружающей средой)
- Образование металлических **кластеров** как консервативная с/о (С.П.Губин)
- Металлизация **полимеров** как диссипативная с/о (Волынский)
- **Фрактальное** поведение наносистем (дендриты)
- **Закалка** диссипативных структур в вязких системах

Вклад поверхности



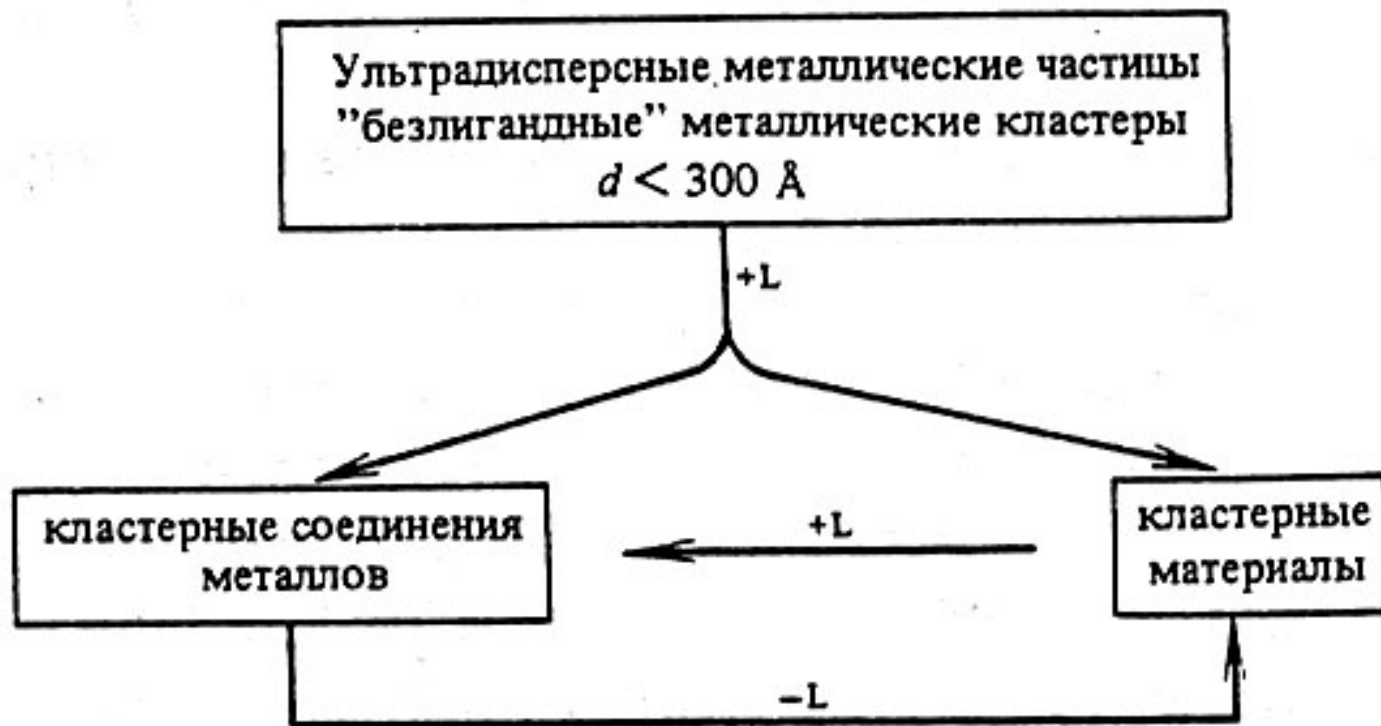
Зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы от размера этой частицы.

Применение наноматериалов

- Катализ, преобразование солнечной энергии (TiO_2)
- Сенсоры
- Нано-батареи и топливные ячейки
- Дисперсионное упрочнение/прочные материалы
- Магнитная томография (магнитные наночастицы - зонды), маркеры, мини-роботы, носители лекарств
- Магнитные жидкости
- Системы с перпендикулярной записью, электроника
- Фотоника
- Квантовые точки
- Молекулярные сита / клатраты
- Аэрогели

Типы кластеров

Типы металлсодержащих объектов,
к которым применяют понятие "кластер"



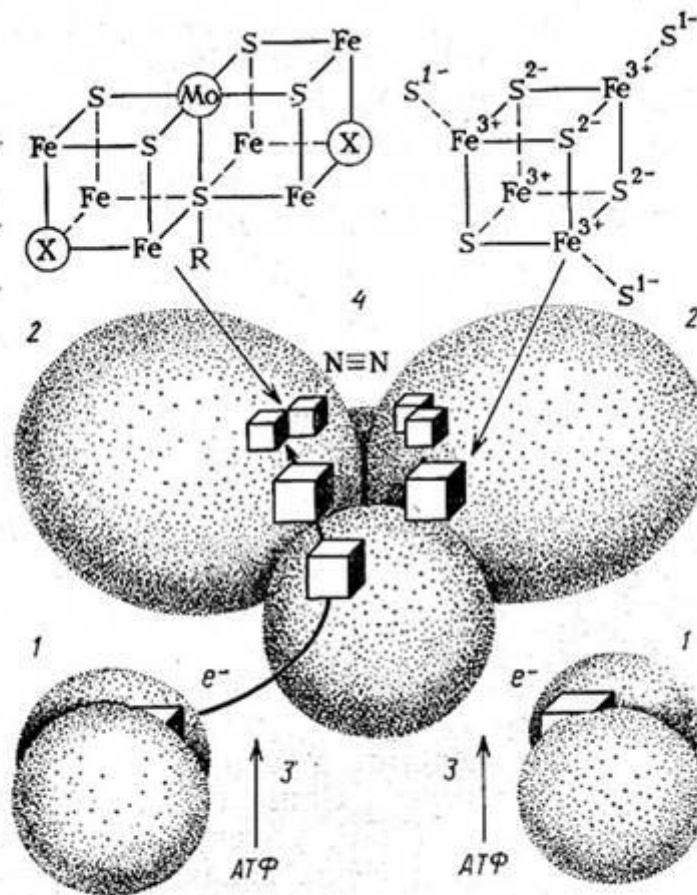
Распространенность кластеров

Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ku																				

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

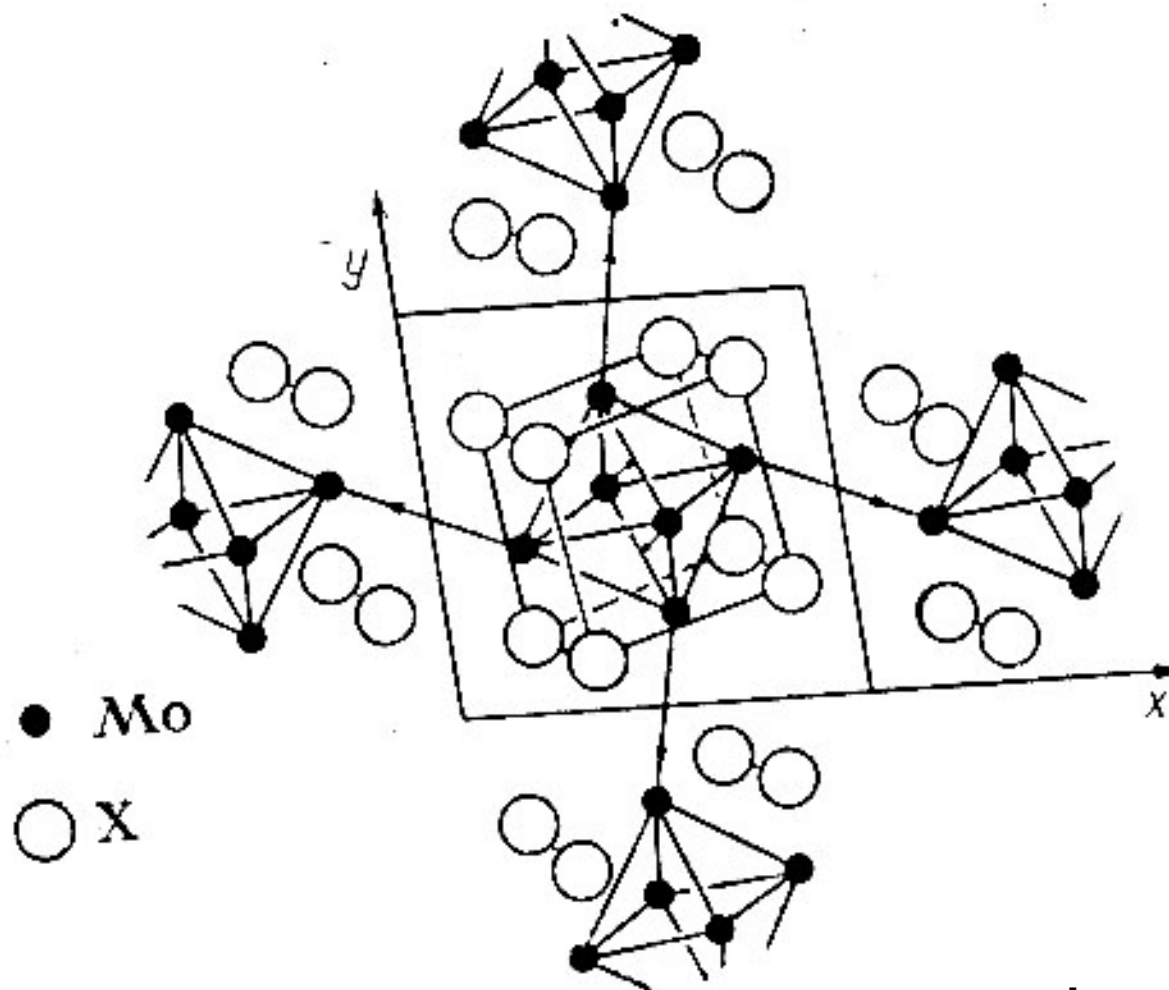
— МЕТАЛЛОЦИКЛЫ

Ферменты



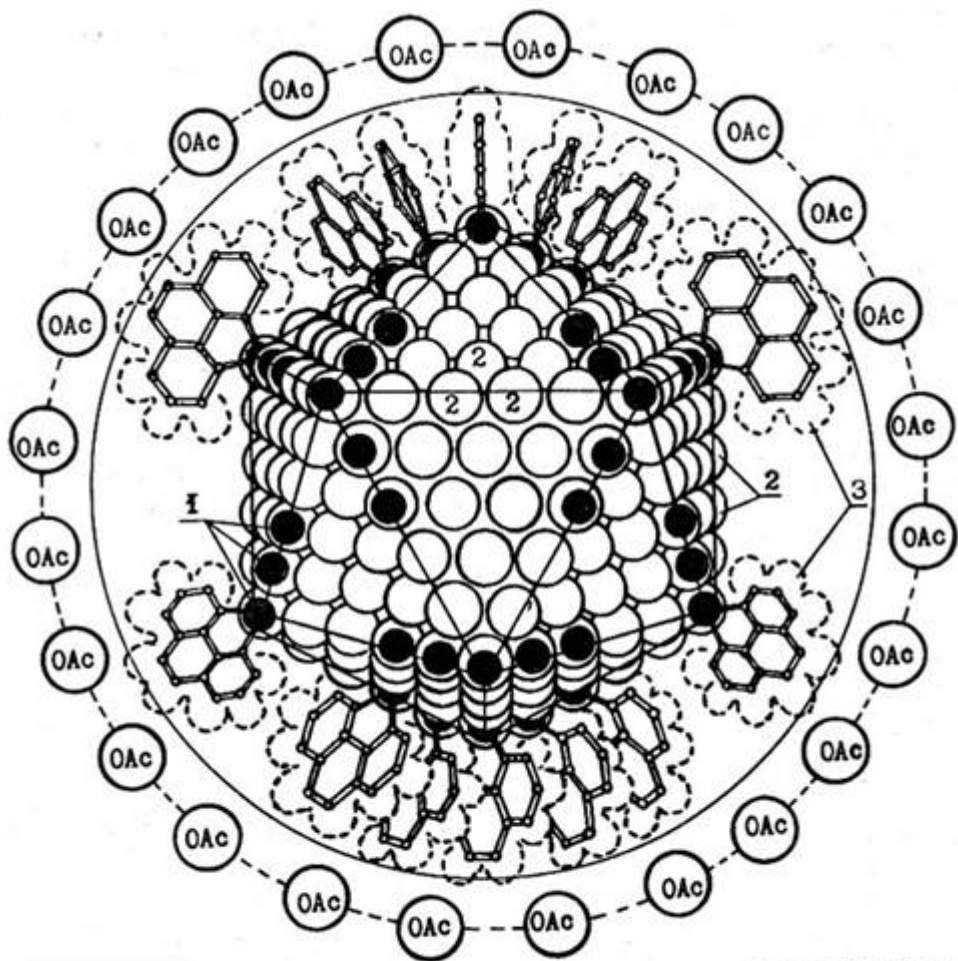
Модель фермента нитрогеназы:
 1 — Fe-белок; 2 — MoFe-белок; 3 — АТФазный центр; 4 — субстрат-связывающий центр. Вверху — предполагаемая структура Fe_4S_4 -кластеров и MoFe-кофактора.

Сверхпроводники



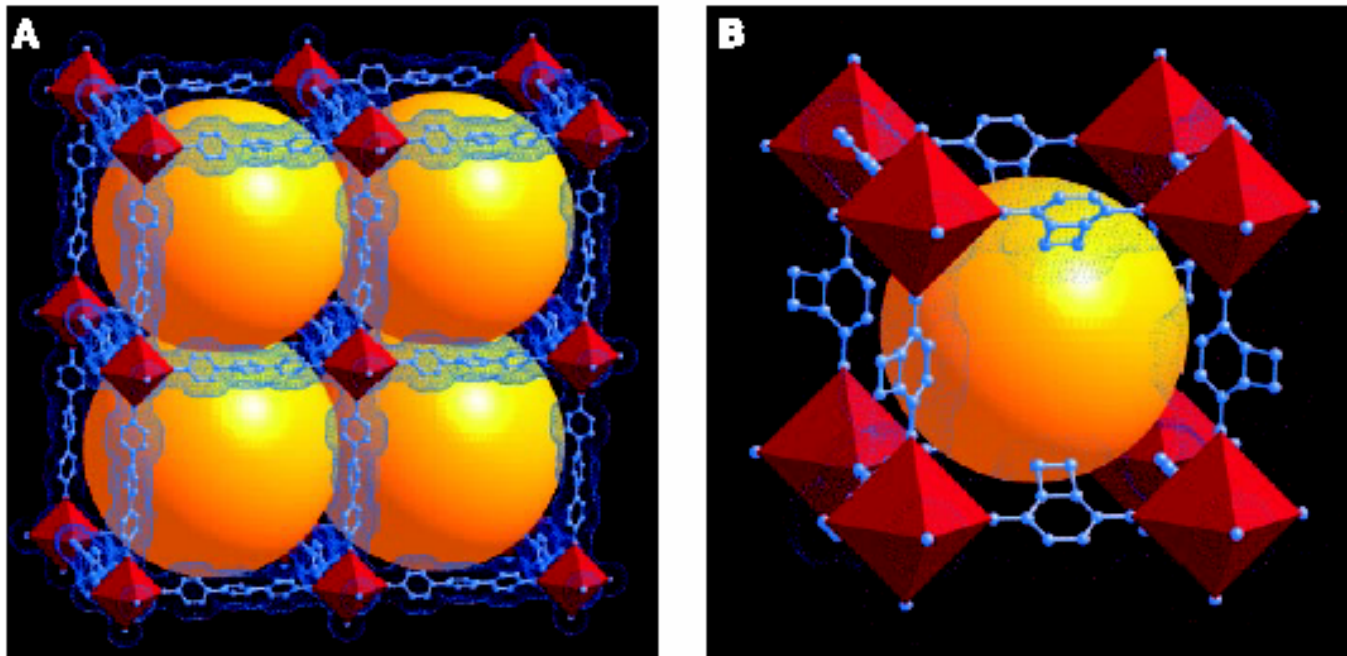
Фазы Шевреля
на основе Mo_6X_8

Гигантские кластеры



Предполагаемое строение гигантского кластера палладия
 $\text{Pd}_{561}\text{L}_{60}(\text{O}_2)_{180}(\text{OAc})_{180}$

Супрамолекулярные материалы



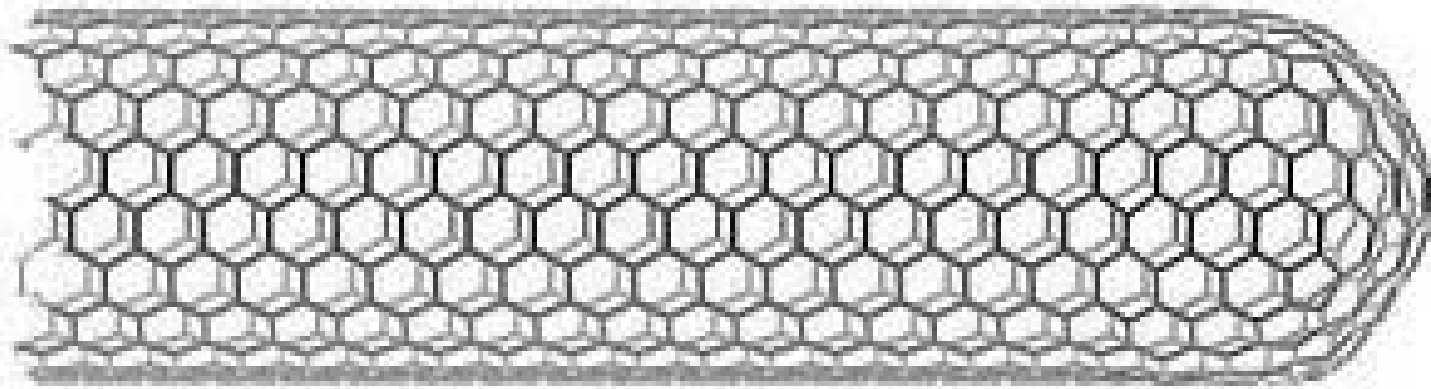
Octahedral zinc (red) complexes with organic bis-carboxylates (blue). The yellow spheres indicate the free volume of the pores. The complex containing terphenyl linkers (**A**) has the lowest density (0.21 g/cm³) and largest free volume (91.1%) of any crystalline material. The complex utilizing 1,2-dihydrocyclobutabenzene-3,6-dicarboxylic acid (**B**) has optimally sized pores for methane storage.

Молекулярные сита и мембраны...

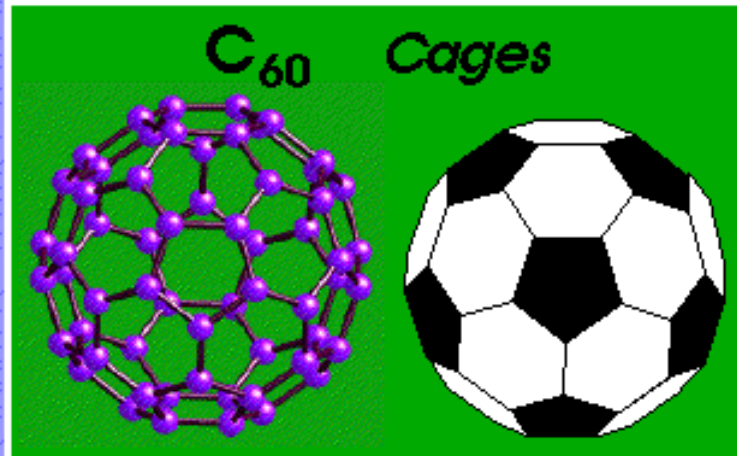
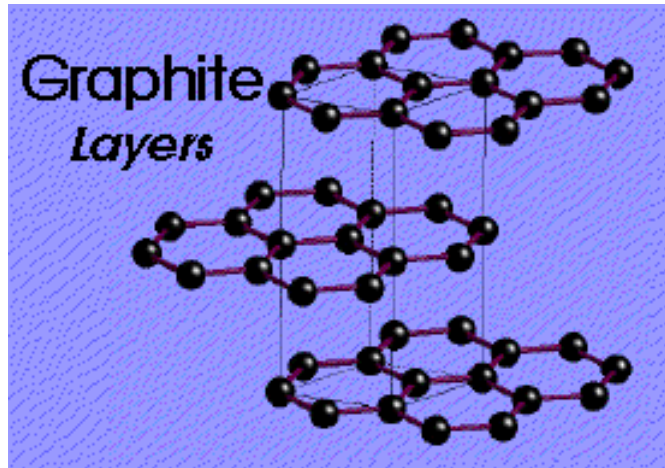
29 MARCH 2002 VOL 295 SCIENCE

Лекция 3. Дисперсные материалы

Углеродные наноматериалы

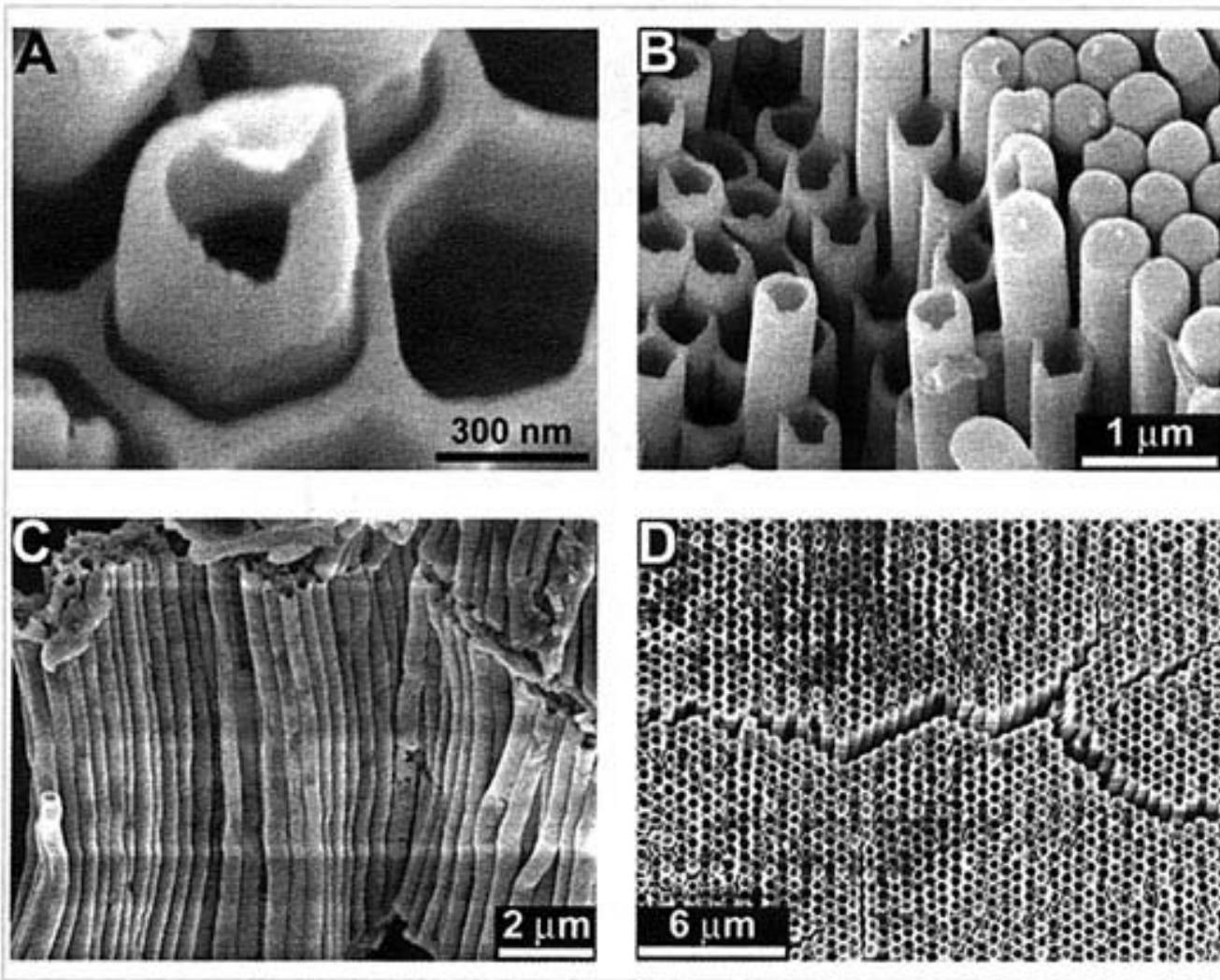


Нанотрубки (модель)



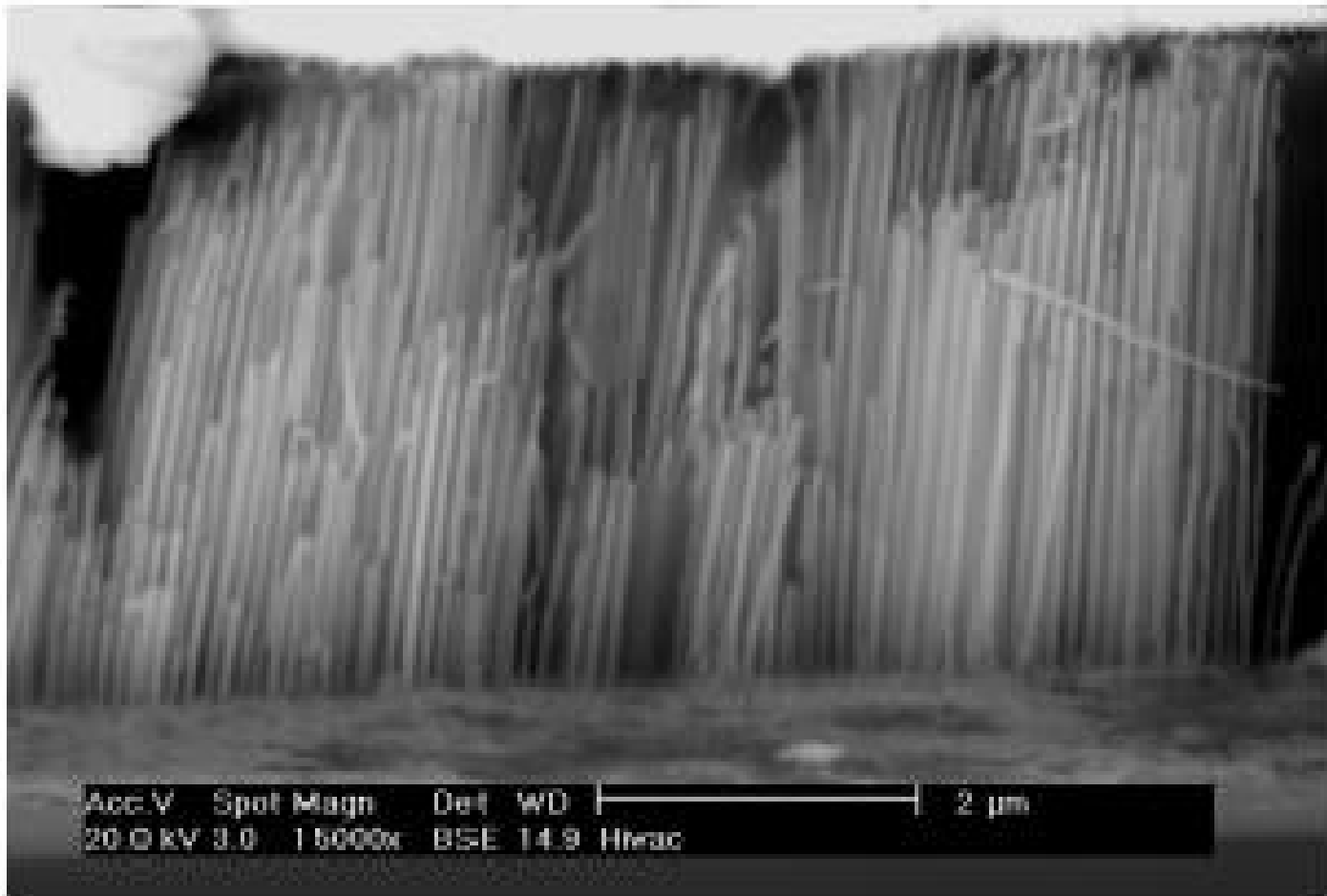
Фуллерены

Нанотрубки/нанореакторы



Ordered polymer nanotubes fabricated using porous templates. [Copyright Science.]

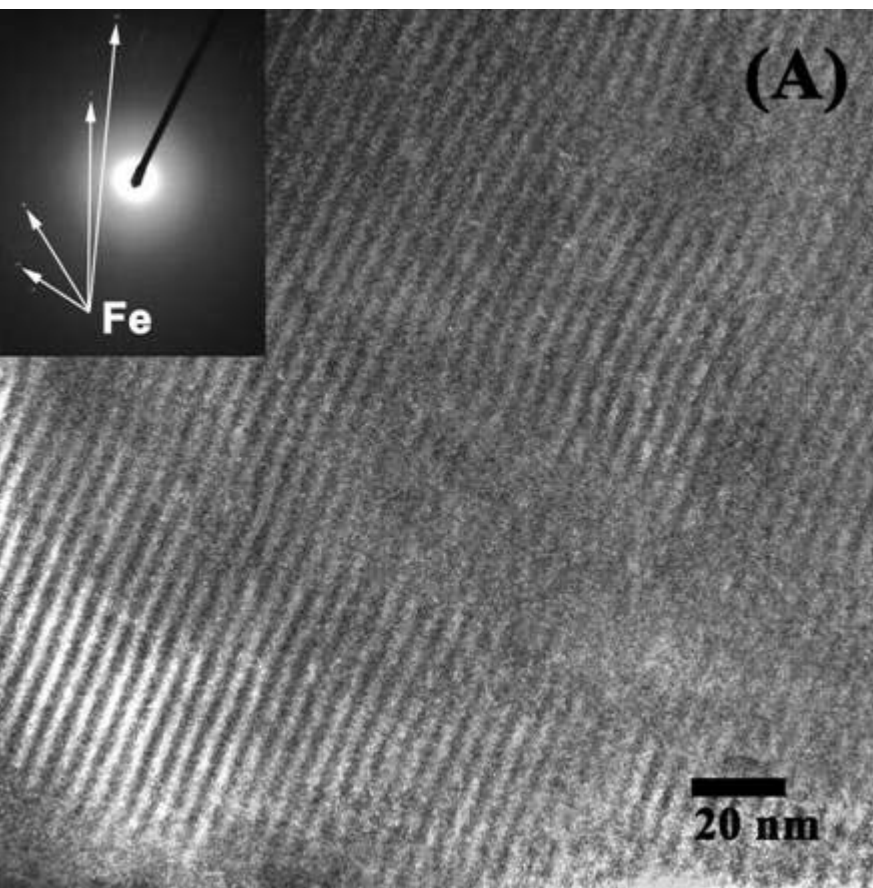
Нитевидные наночастицы



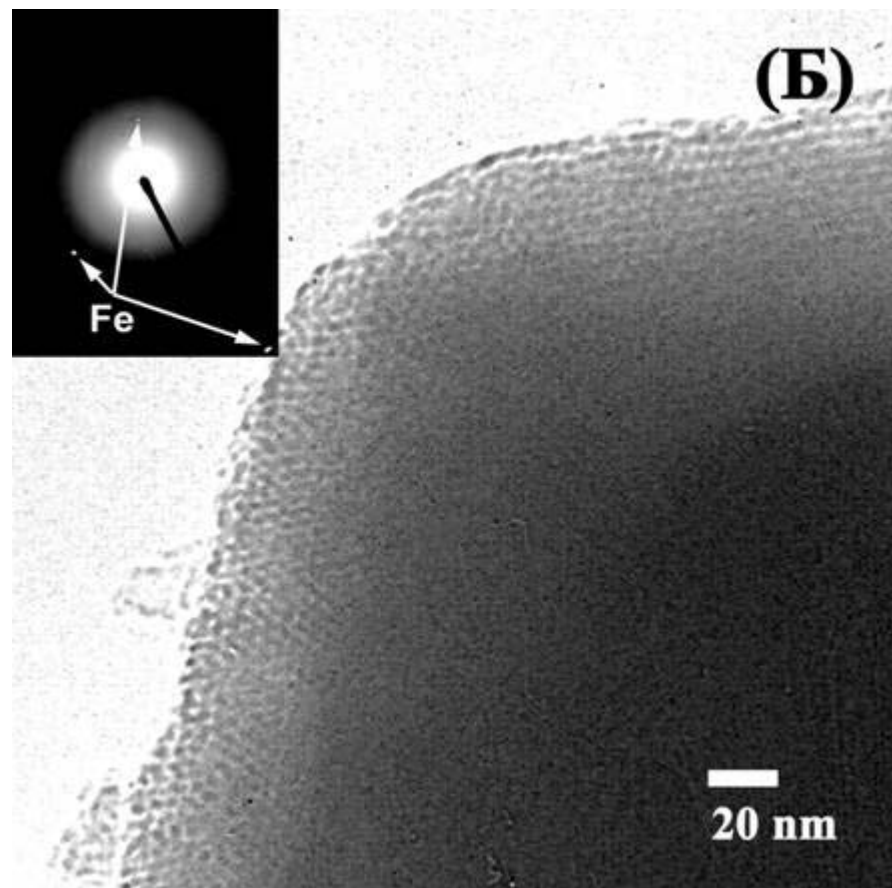
Нитевидные наночастицы Bi_2Te_3 ,
синтезированные в матрице пористого оксида алюминия.

Лекция 3. Дисперсные материалы

Нити железа в мезопористой матрице



продольное сечение

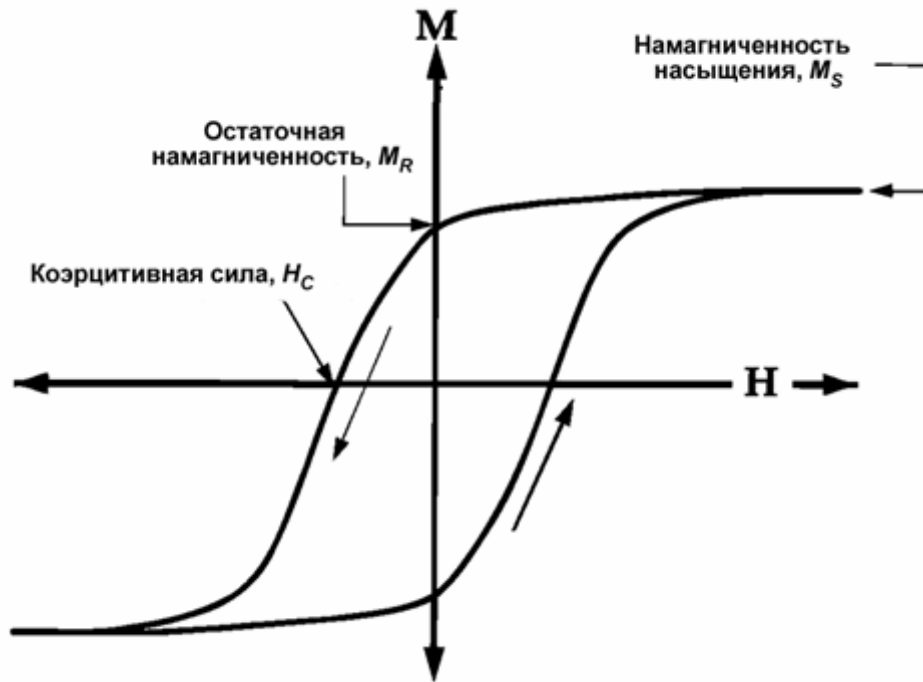


поперечное сечение

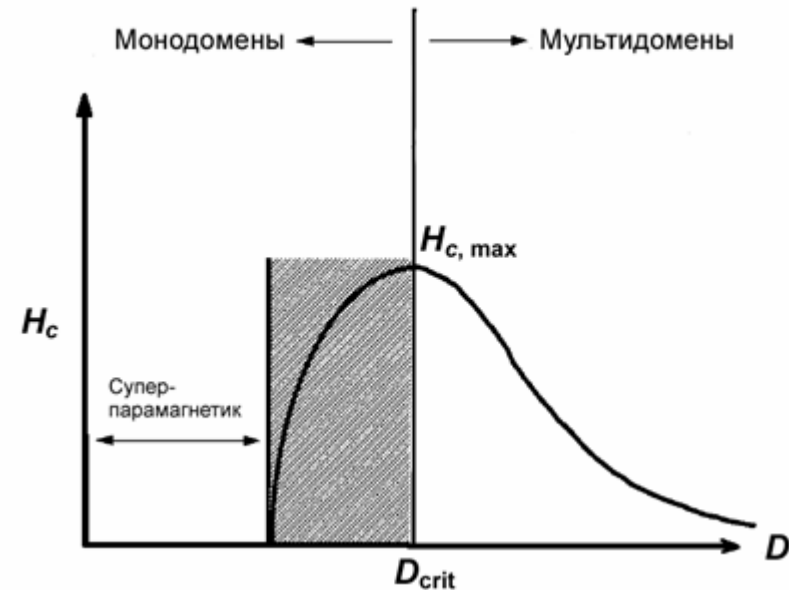
Диаметр частиц 1-2 нм; длина - более 100 нм

Лекция 3. Дисперсные материалы

Магнитные свойства наночастиц



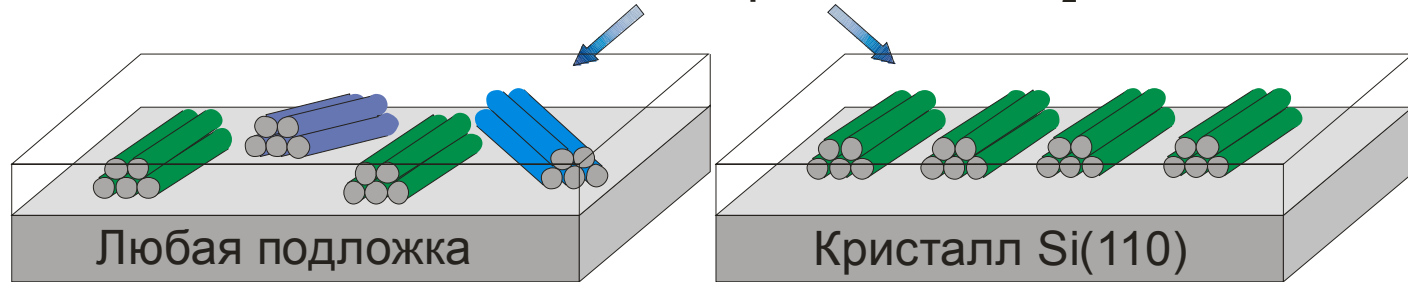
Петля гистерезиса и основные параметры магнитных материалов.



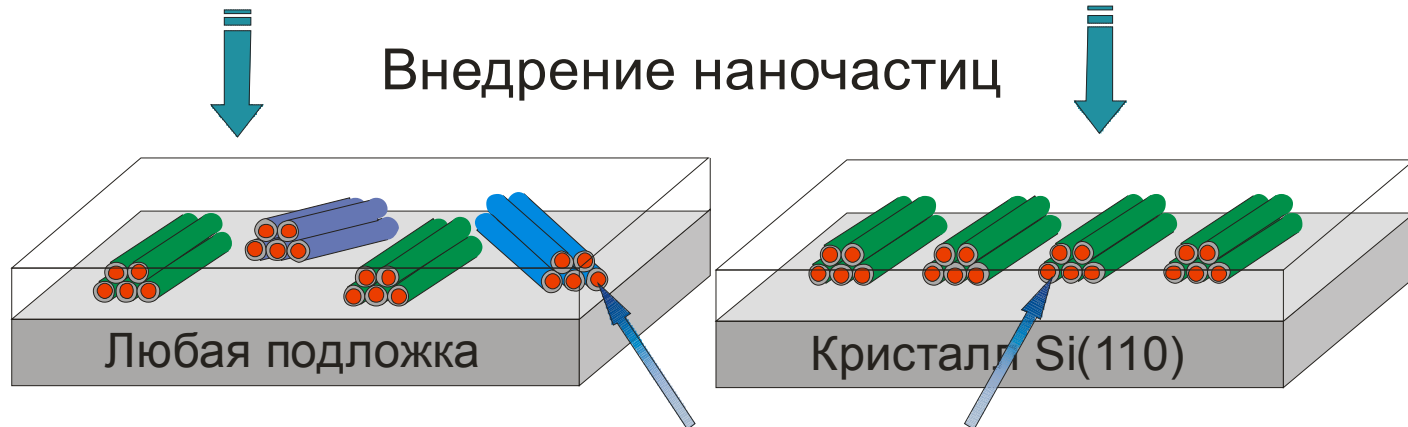
Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

Магнитные устройства хранения информации

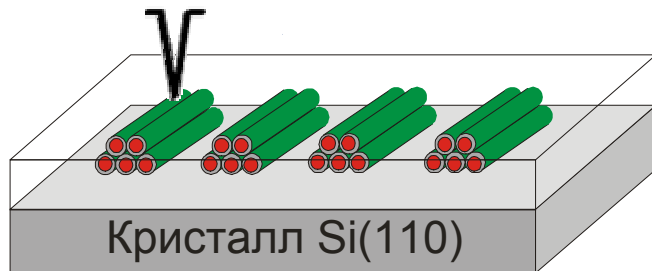
Плёнка мезопористого SiO_2



Внедрение наночастиц

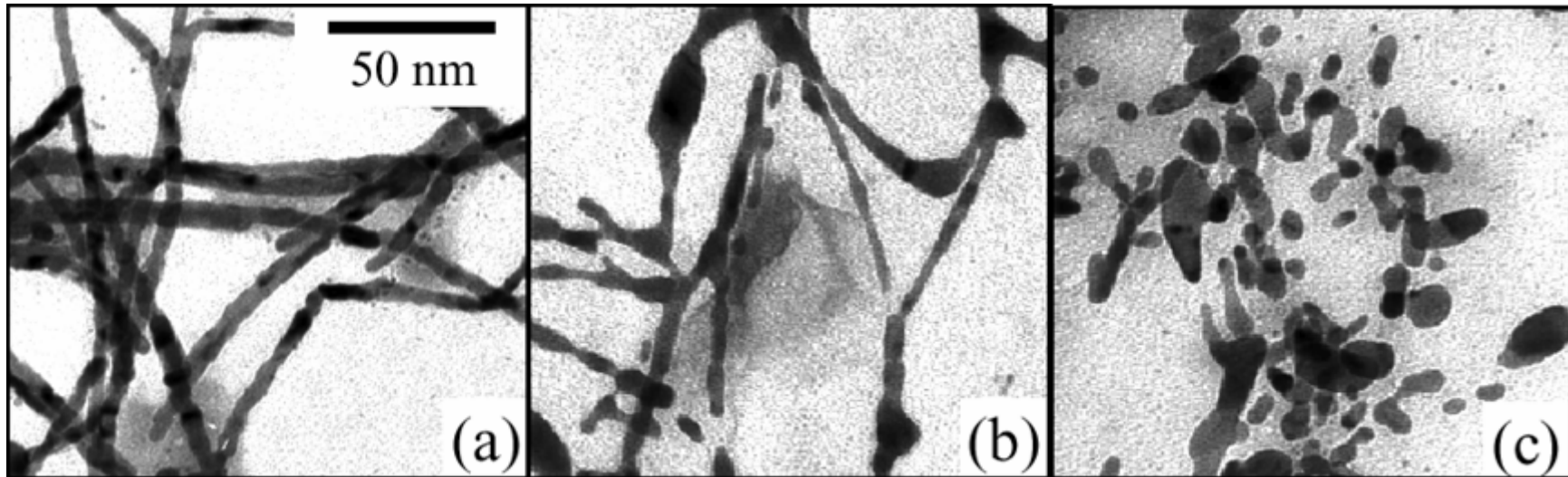


Наночастицы в мезопорах



Считывающее устройство

Агрегация Pd-нанопроволок



150 °C

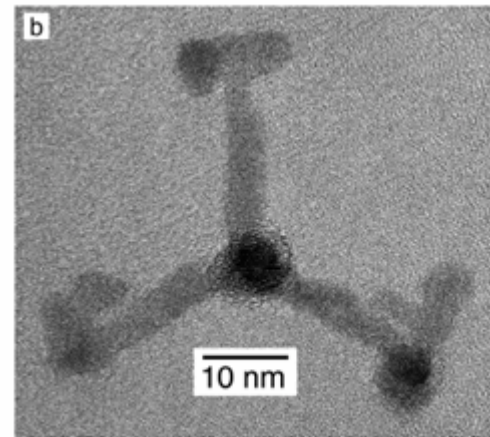
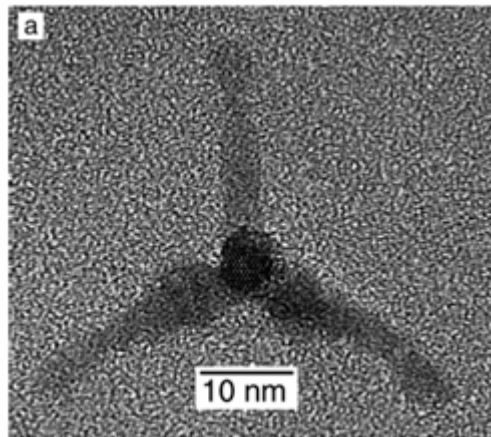
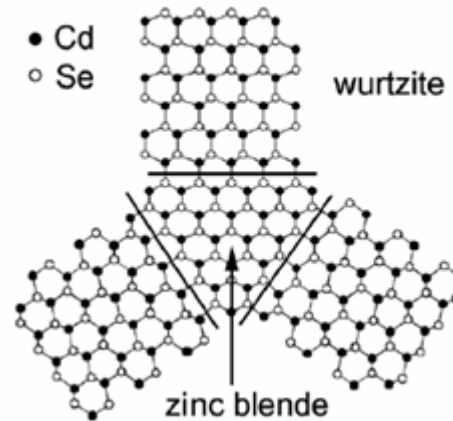
200 °C

300 °C

C. Jinwoo et al., *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2001, 635, C. 3.3.1-3.3.6.

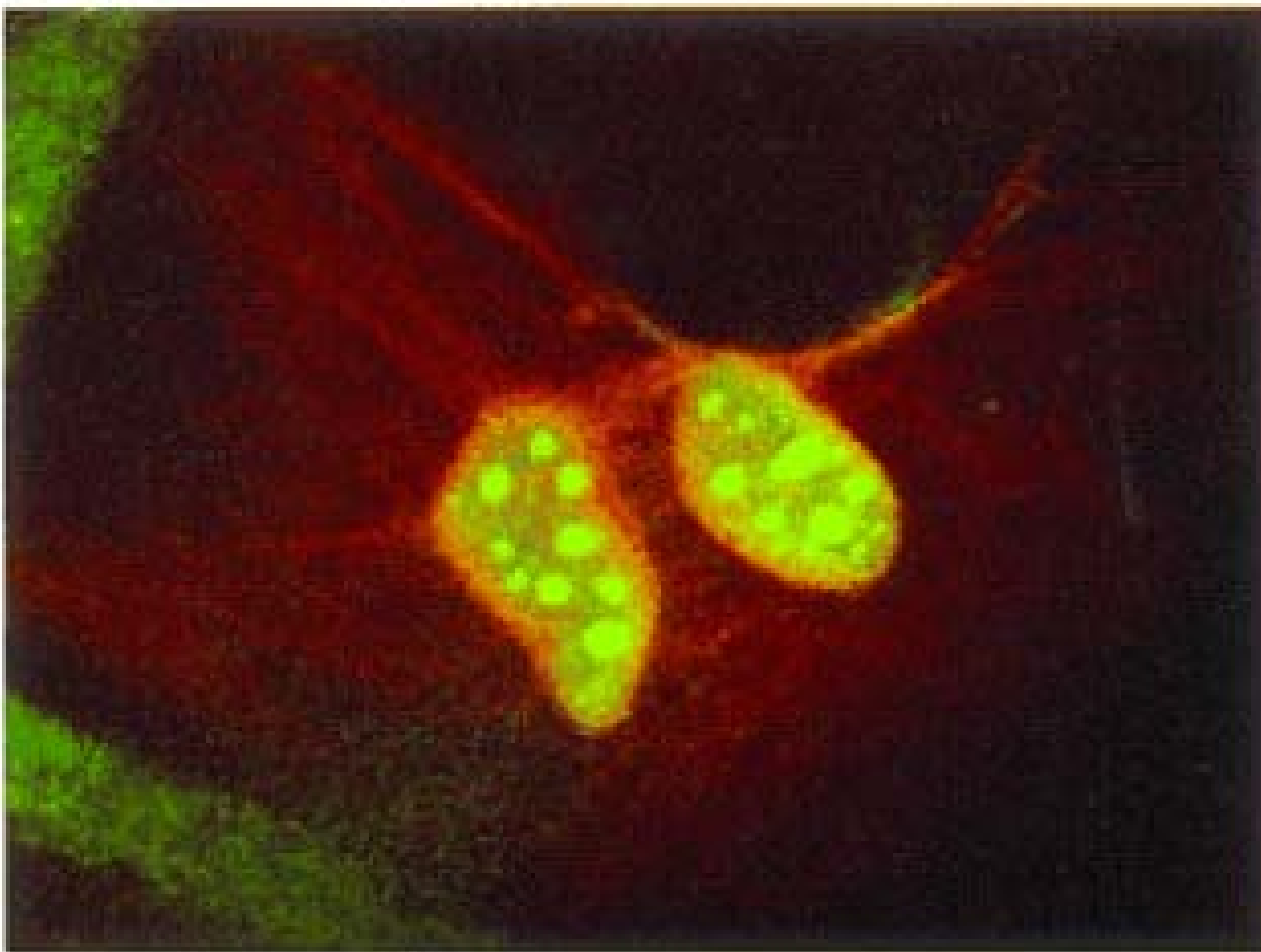
«Пропеллеры» (CdSe)

CdSe Tetrapods



L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *JACS* 2000 122(51); 12700-12706

Маркеры



**Флуоресцирующие метки из
наночастиц CdSe в больных клетках.**

Лекция 3. Дисперсные материалы

Фотонные кристаллы

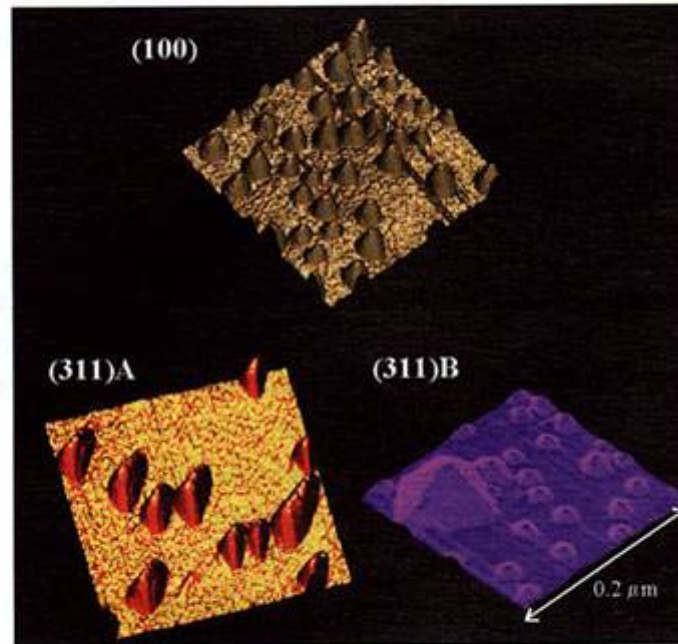
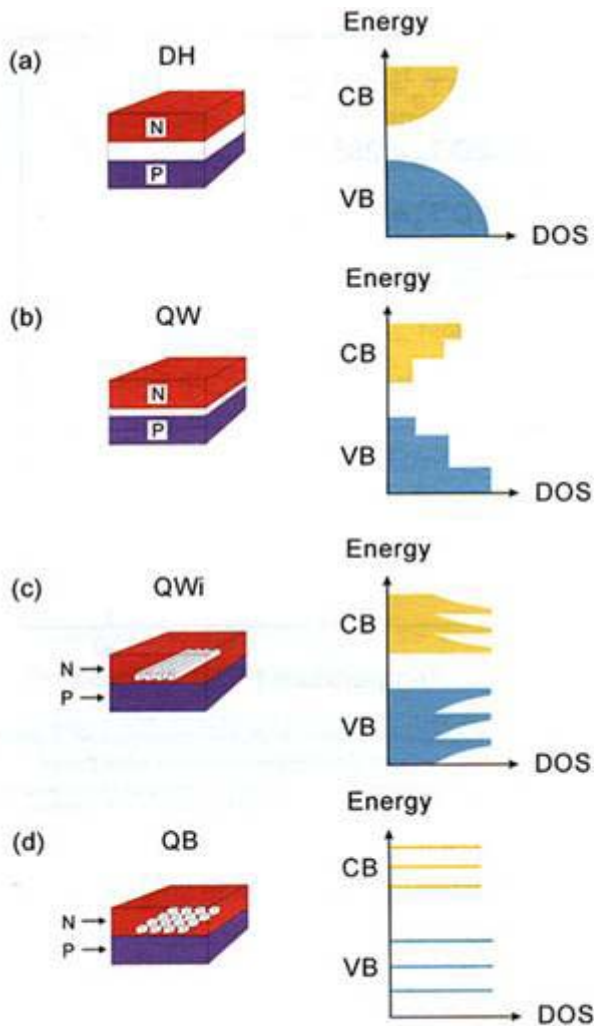


Morpho butterfly showing characteristic blue iridescence.

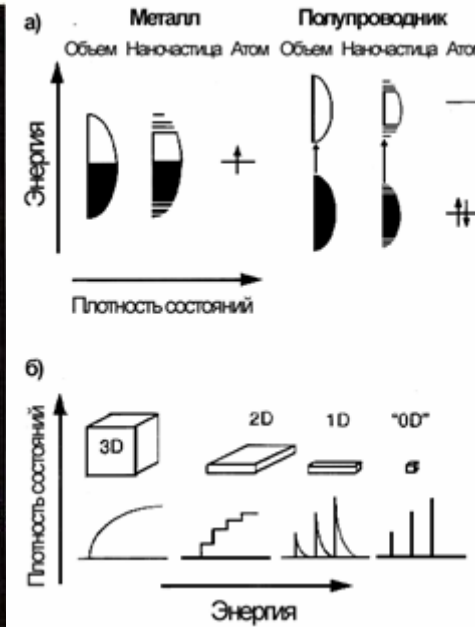


*Scanning electron micrograph of a butterfly (*Vanessa kershawi*) showing a periodic structure.*

Квантовые точки

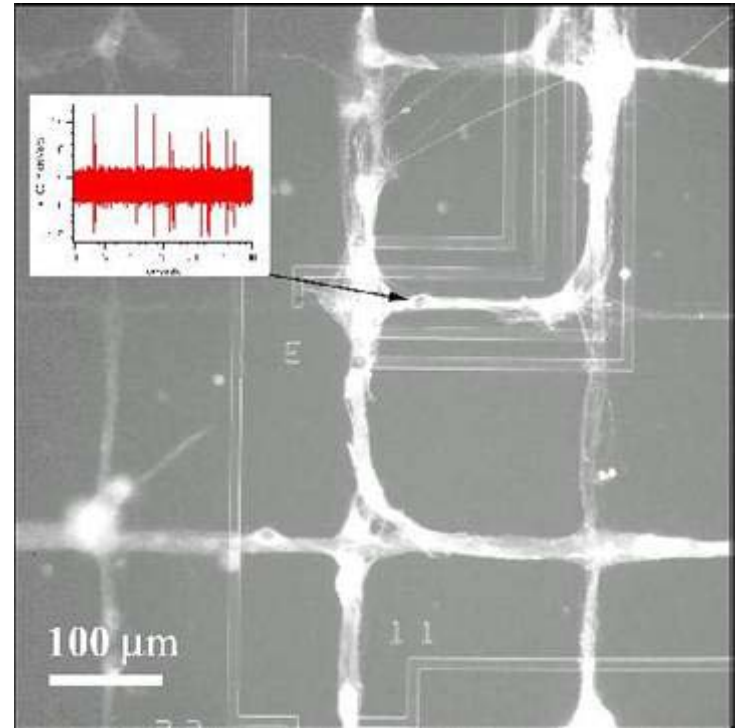
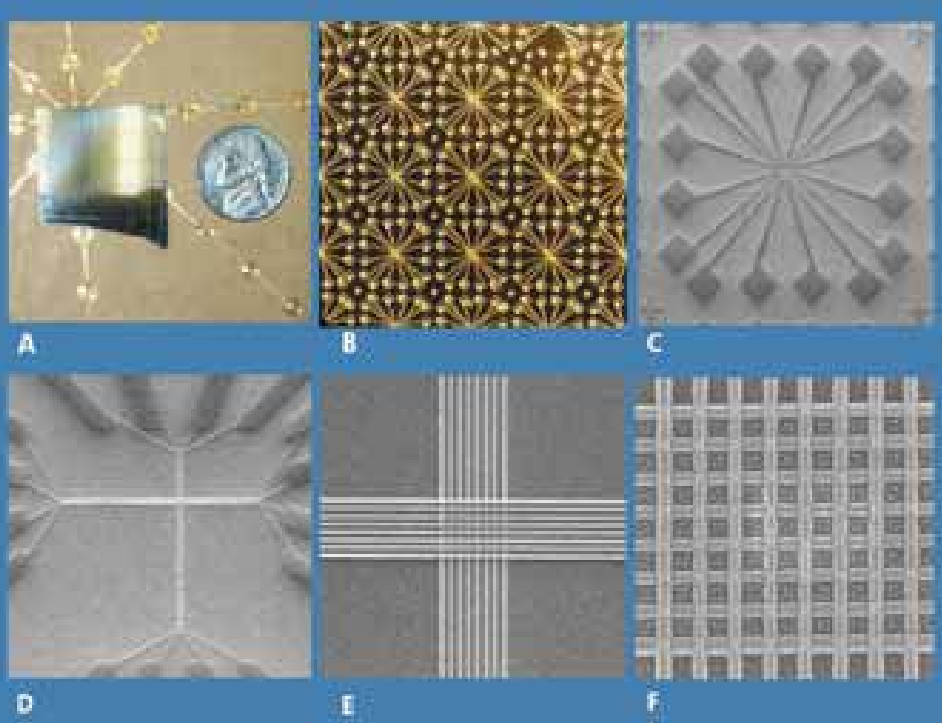


Scanning tunneling microscope images ($100 \times 100 \text{ nm}$) of InAs/GaAs QDs grown by MBE on (100), (311)A, and (311)B GaAs substrates¹. As can be seen, using substrates with different orientations can control the shape of the QDs.



Schematic diagram of the density of states (DOS) in the conduction band (CB) and valence band (VB) for (a) a double heterostructure, (b) a quantum well, (c) a quantum wire, and (d) a quantum box laser.

Микросхемы



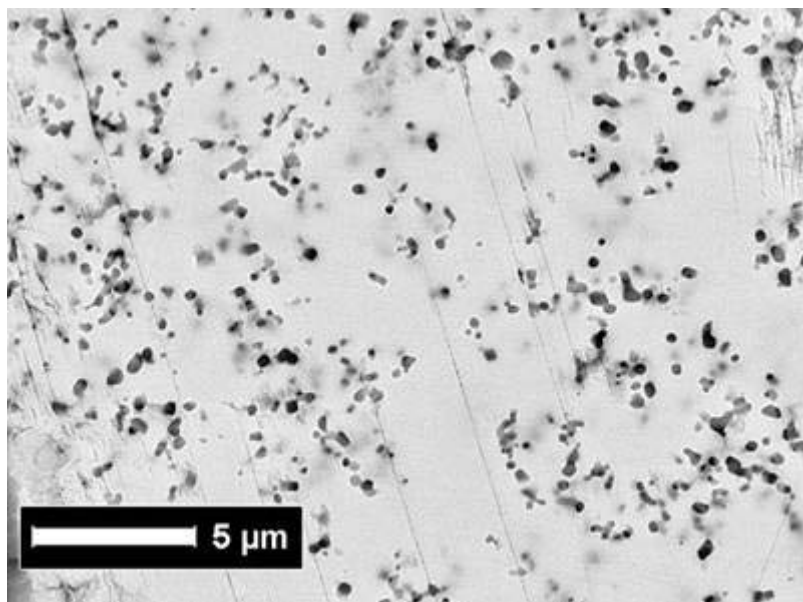
Микропечать, слой органического вещества – переключателя (катенаны, ротаксаны)

Нервные клетки, размноженные на микрорельефе поверхности

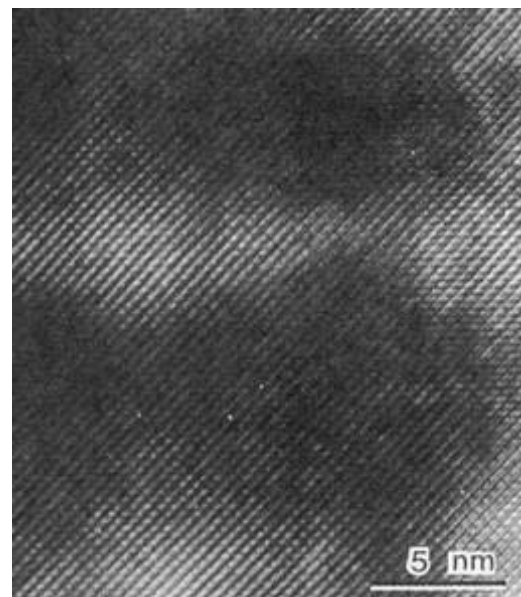
<http://www.wadsworth.org/divisions/nervous/nanobio/E01.htm>

<http://www.microreplication.averydennison.com/>

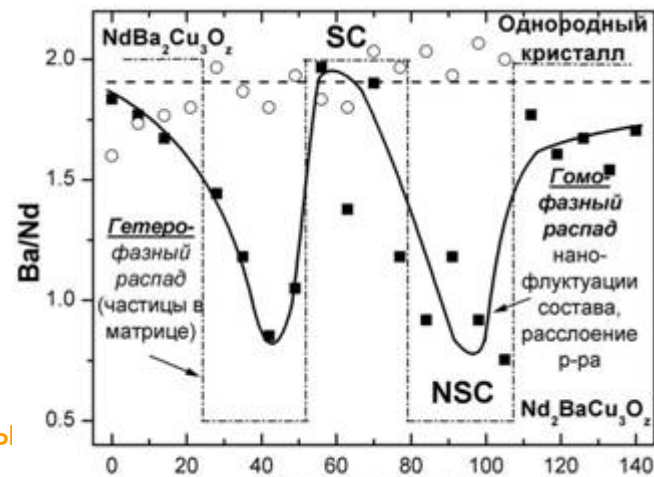
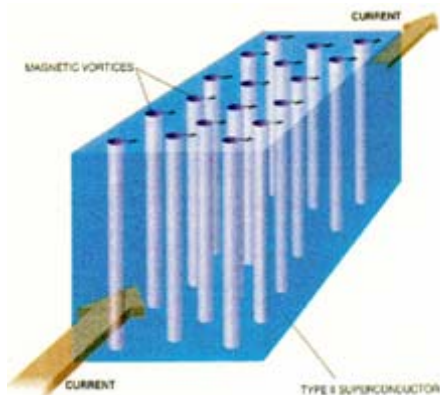
Центры пиннинга в ВТСП



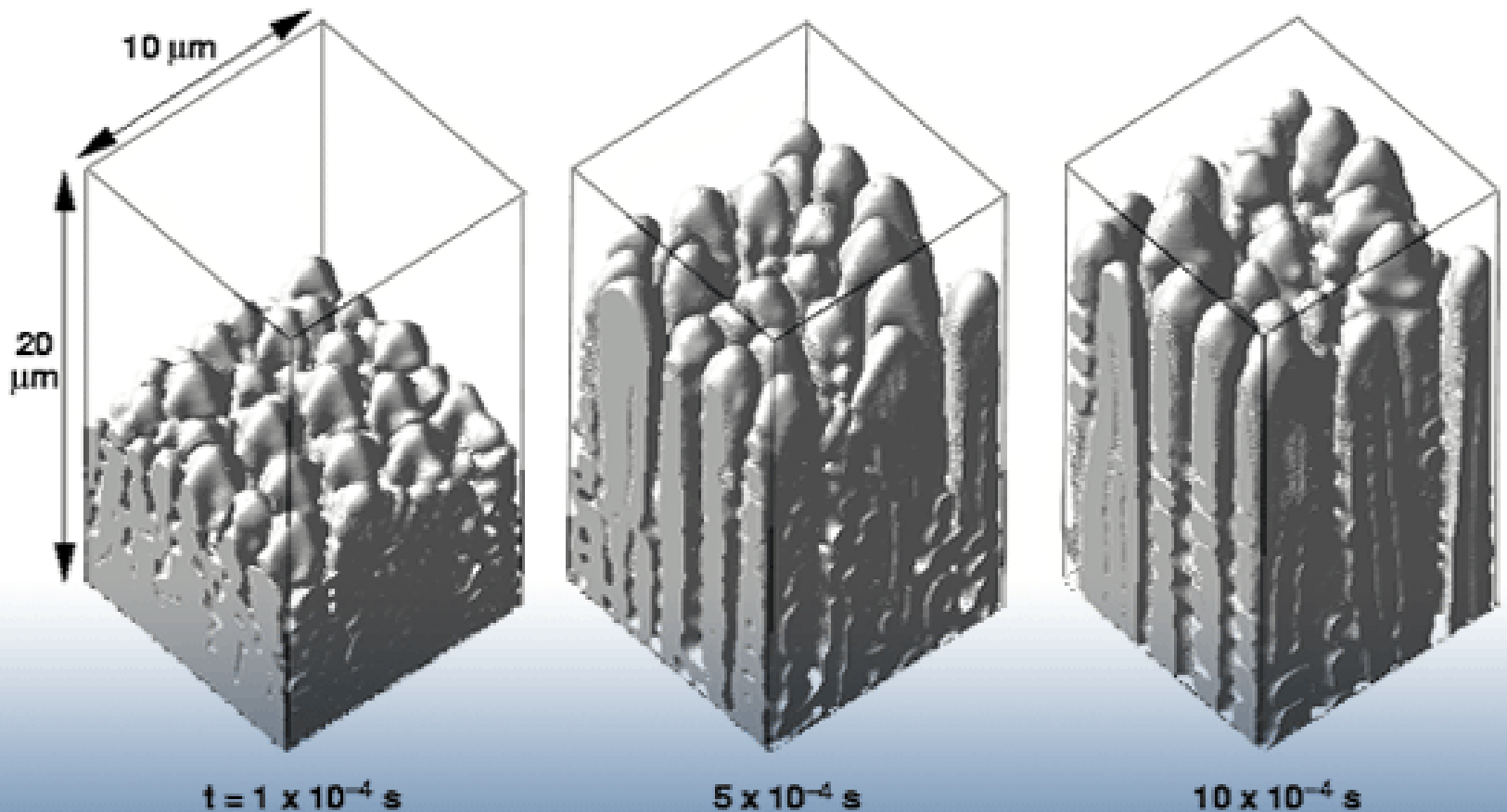
Наночастицы в матрице Bi2212



Наноплюктуации в Nd123



Дендриты ... фракталы



3D-simulation of dendrite growth in Al Si1.2
during laser beam welding with $G=4000 \text{ K/cm}$ and $v=2 \text{ cm/s}$

Аэрогели

Размеры блоков	20*20*3см
Диаметр сферических гранул	3-5мм
Плотность	от 0,03 до 0,30г/см ³
Пористость	от 80 до 99%
Объём пор	от 4 до 14см ³ /г
Удельная поверхность	от 400 до 900м ² /г
Средний размер частиц	от 4 до 6нм

Оптические характеристики

Показатели преломления	от 1,006 до 1,060
Длина рассеяния при $\lambda = 400$ нм	от 40 до 60мм
Длина поглощения при $\lambda = 400$ нм	более 400см

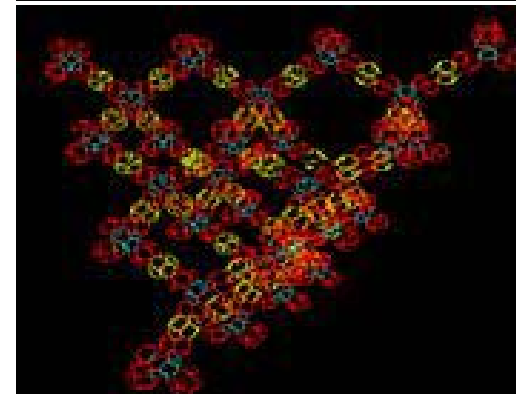
Области применения и назначения

Теплоизоляторы, газовые фильтры, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза носителей, катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон

Объемные фрактальные материалы

<http://eetd.lbl.gov/ECS/aerogels/links.htm>

Лекция 3. Дисперсные материалы

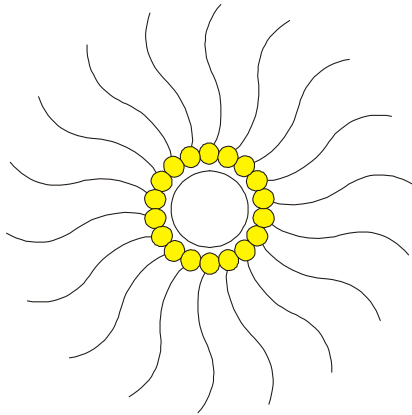


Основные методы синтеза наноматериалов

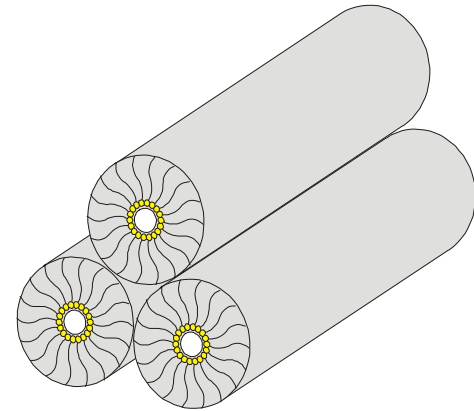
*Рост / Диспергирование или матричная изоляция?
Включение наноструктур в матрицу или
Прямой синтез наноструктур в матрице?*

- Получение кластеров, кластерные серии («сборка»)
- Пиролиз / сажа (фуллерены), механо-, электро-, криодиспергирование и пр. («разборка»)
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение)
- Микрореплики, литография, самосборка
- Полимеризация / каркас
- Золь-гель (трехмерные структуры)
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты

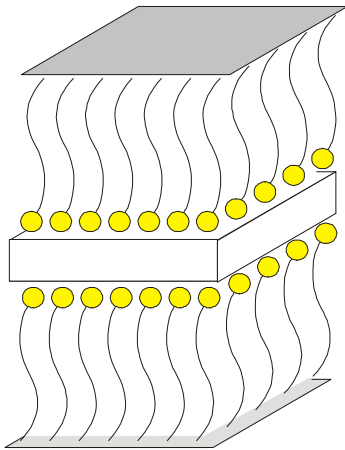
Синтез в нанореакторах



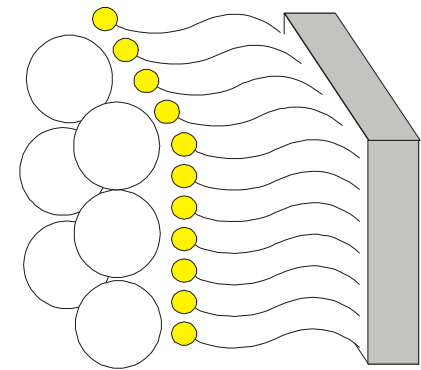
Обращенные мицеллы



Синтез в жидких кристаллах



Самособирающиеся слои



Пленки Лангмюра-Блоджетт

Мезопористый оксид кремния

Был открыт в 1992 году. (Mobile Oil Corporation)

- Высокоупорядоченная система мезопор

($d \sim 20\text{-}100\text{\AA}$)



- Высокая удельная площадь поверхности

(до $1500\text{ m}^2/\text{g}$)

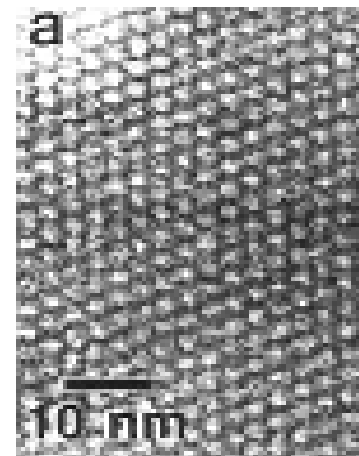
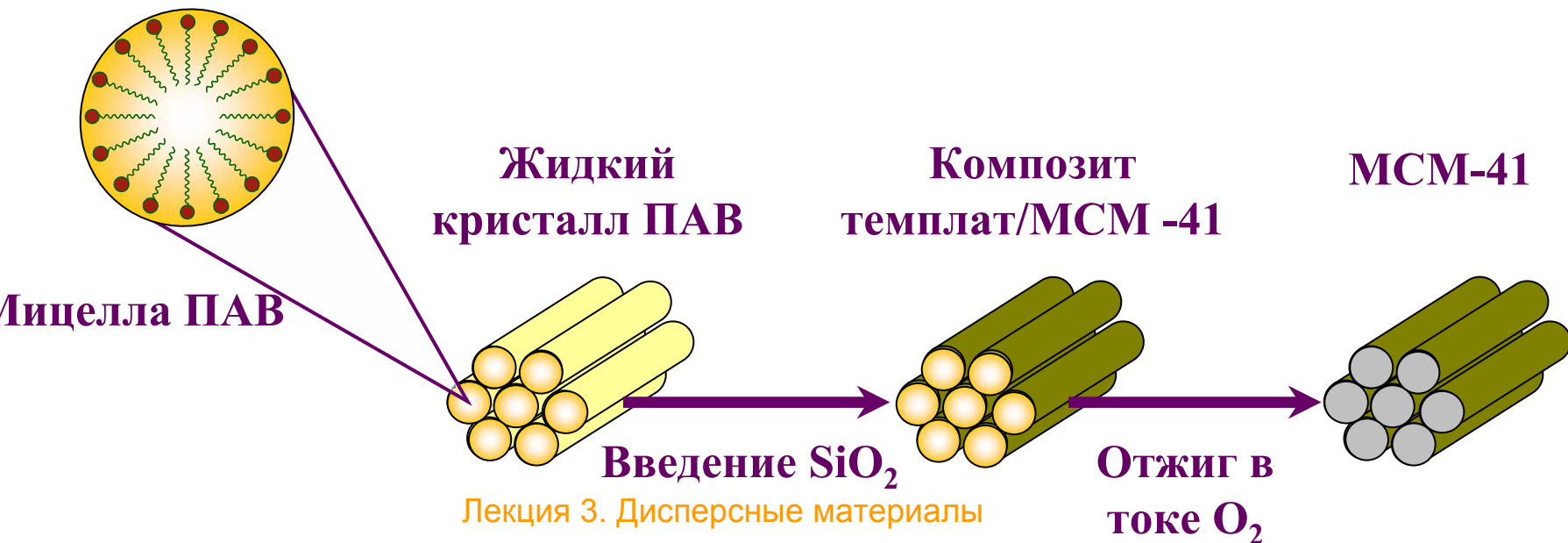
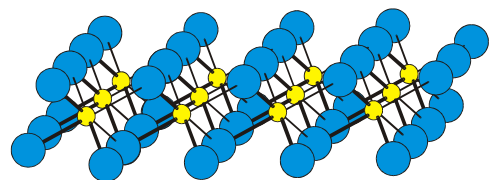


Схема синтеза мезопористого диоксида кремния

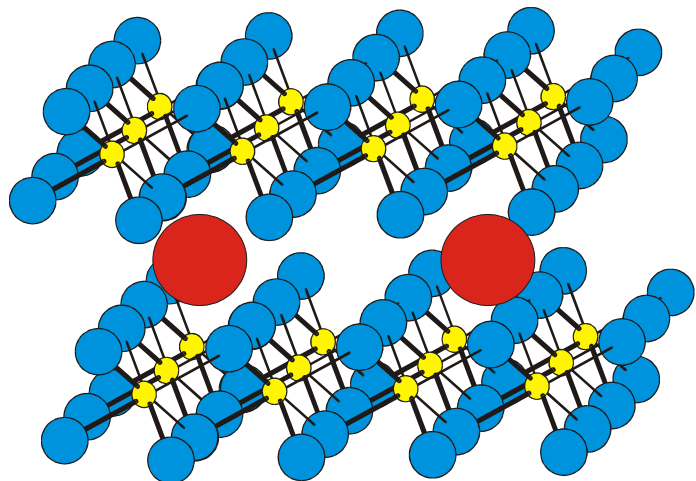
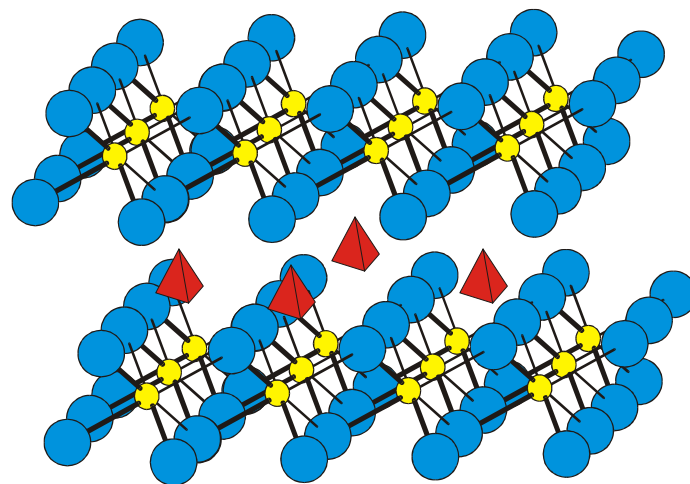




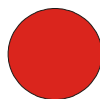
- гидроксидные слои

● - катионы M^{2+} , M^{3+}

● - OH^- - группы



Химическая модификация

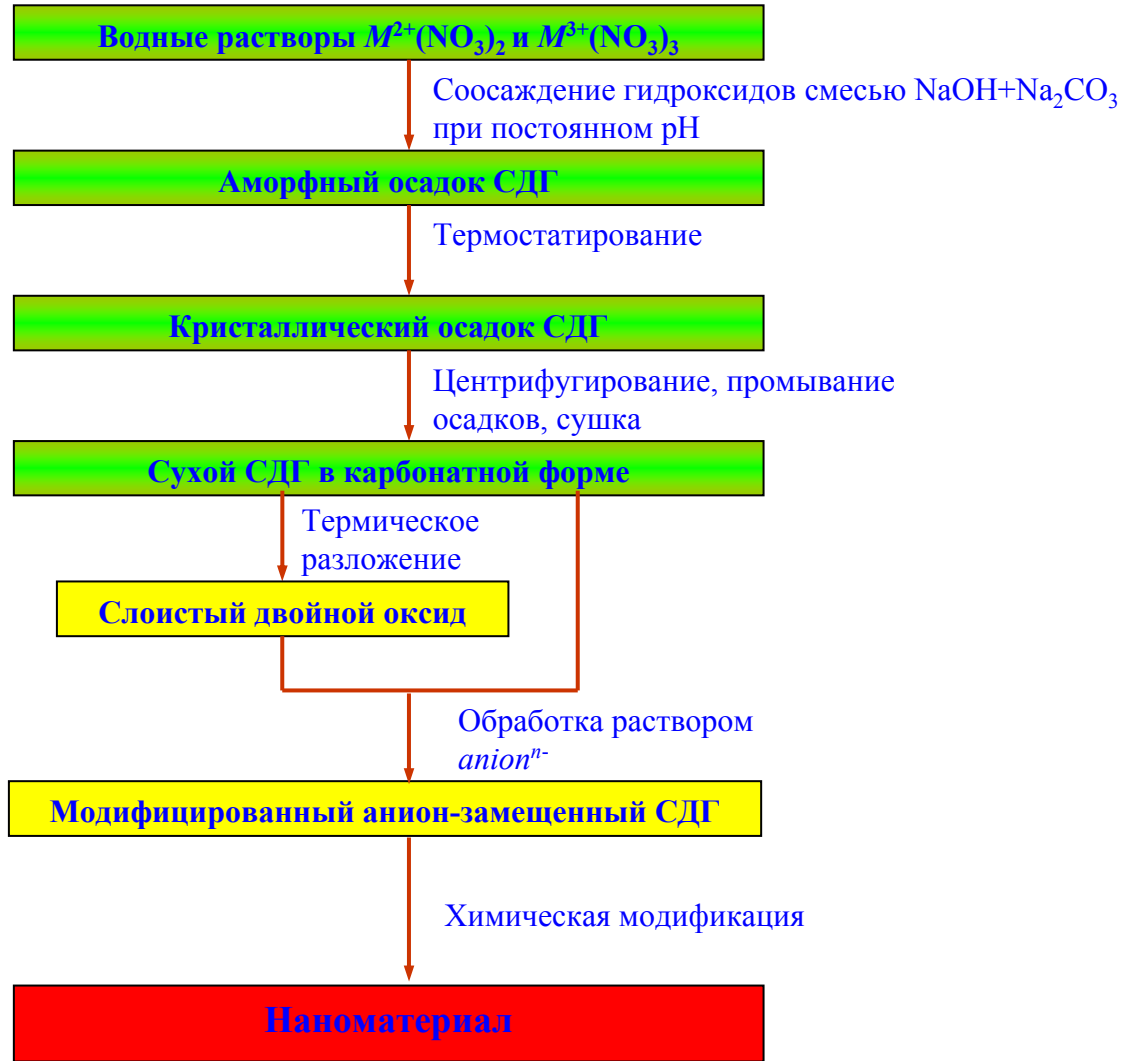


- анион (комплекс металла)

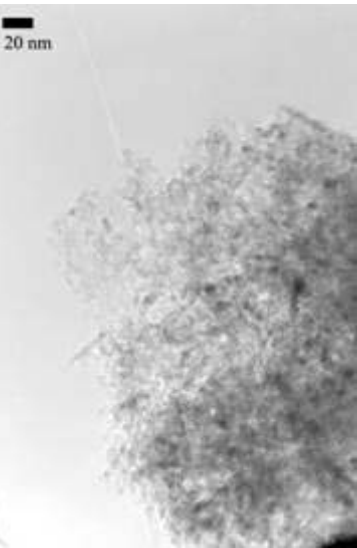


- наночастицы

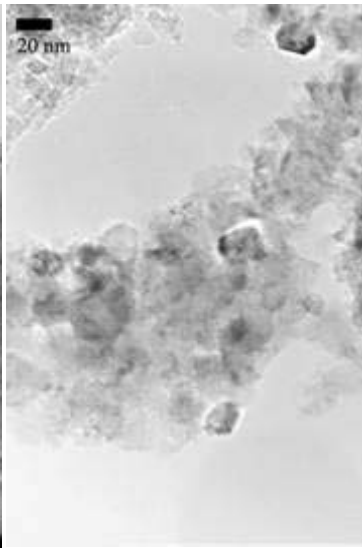
Схема синтеза нанокompозитов



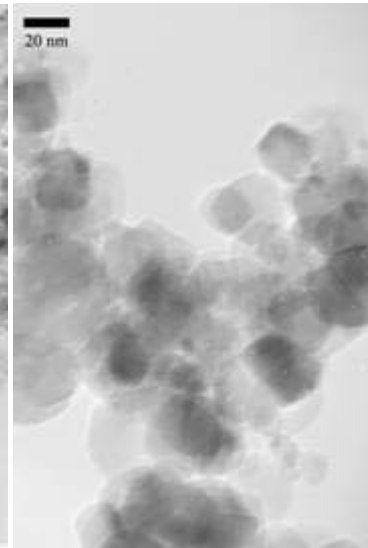
**Электронные микрофотографии образцов
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2[(\text{Fe}(\text{edta}))_x]$ после восстановления
при $T = 600^\circ\text{C}$**



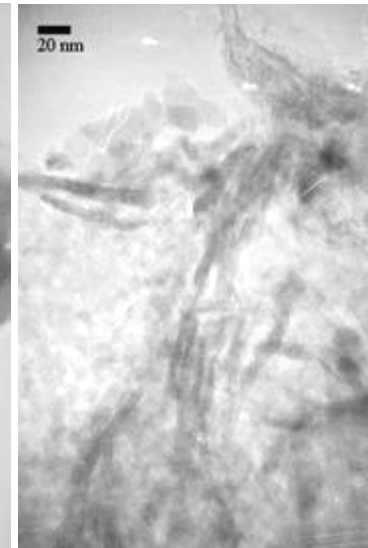
10% мол.



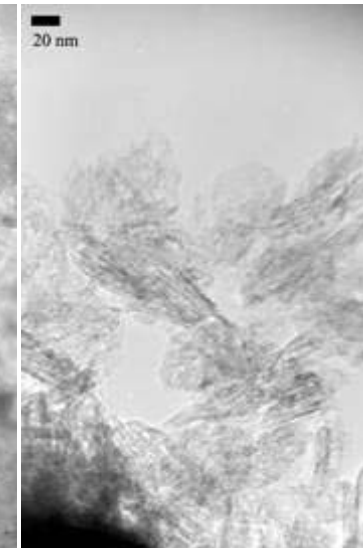
14% мол.



20% мол.

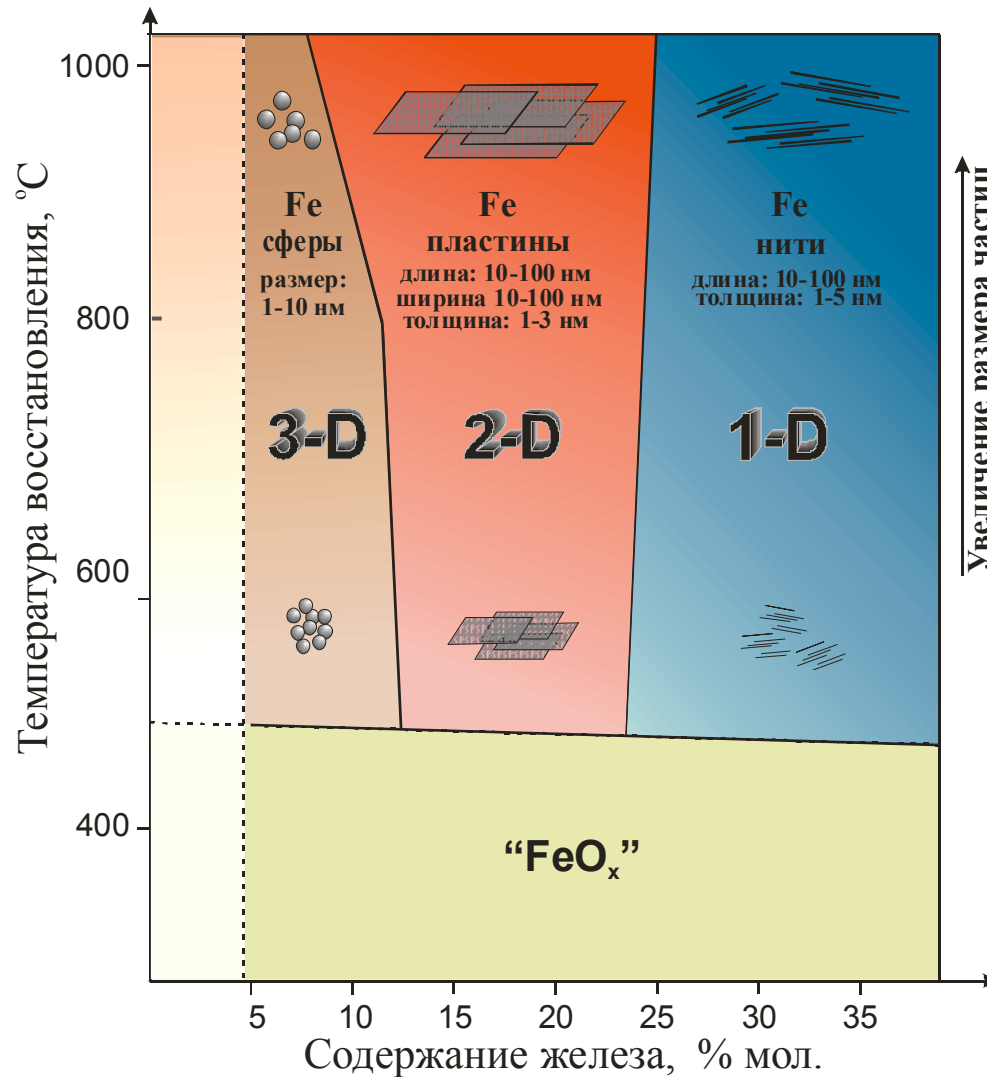


25% мол.

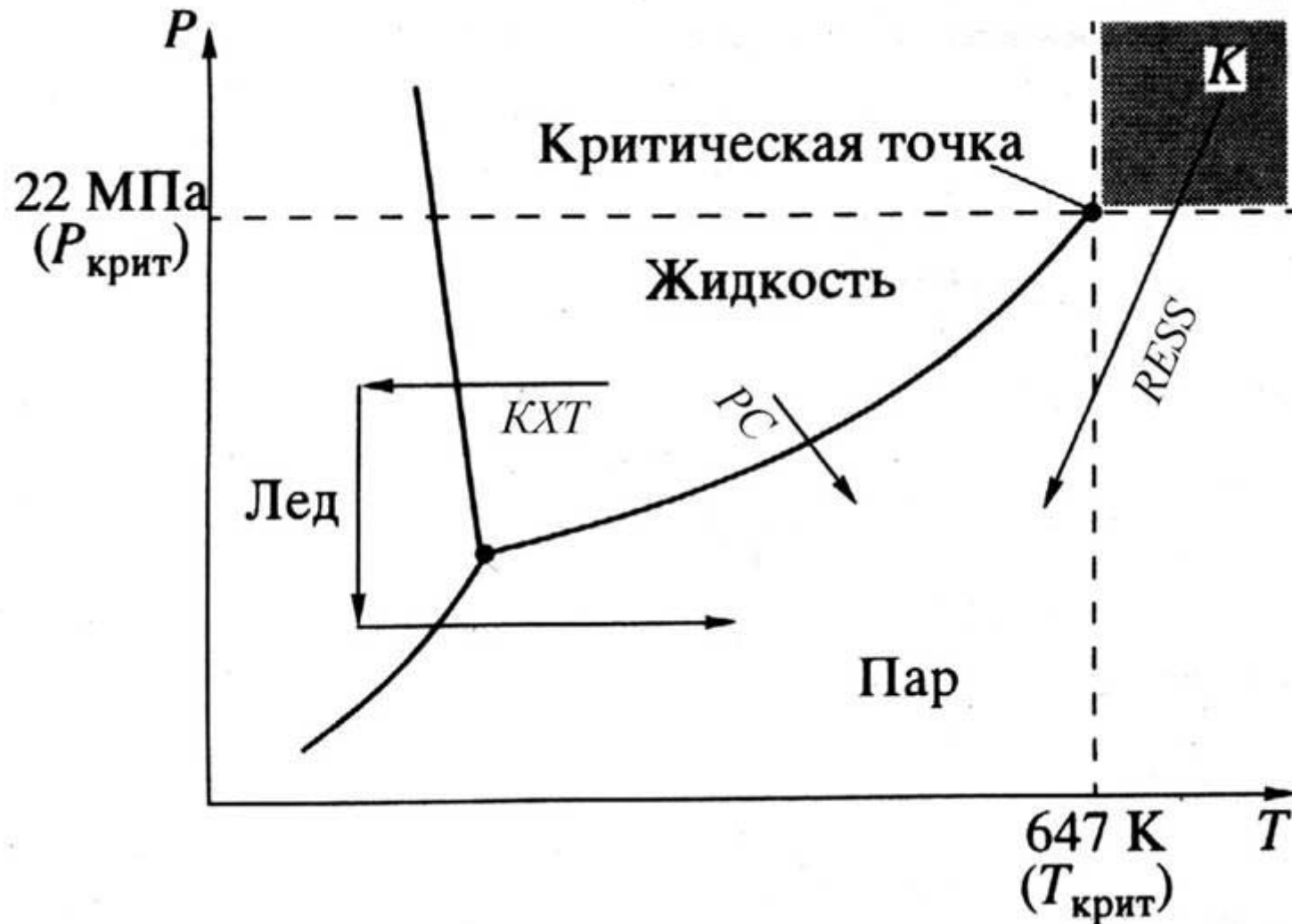


33% мол.

Диаграмма системы Fe/СДГ

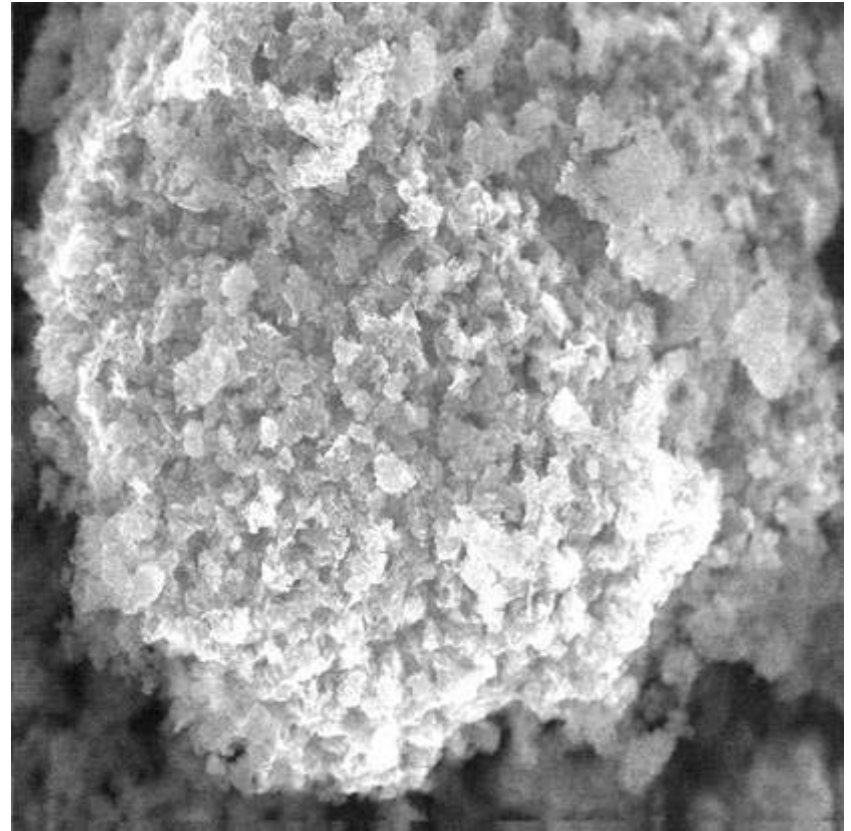
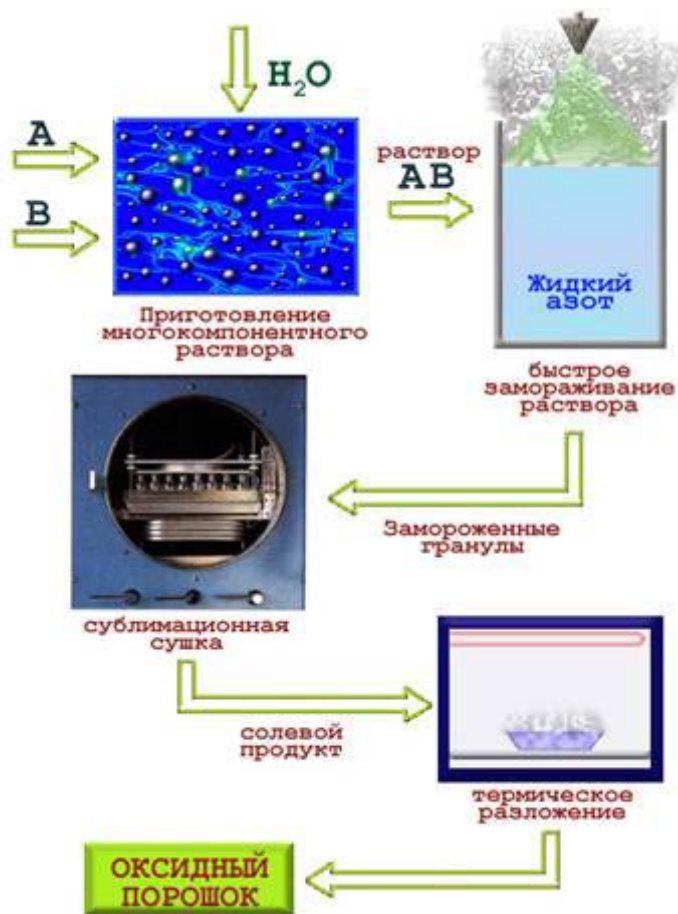


Методы химической гомогенизации

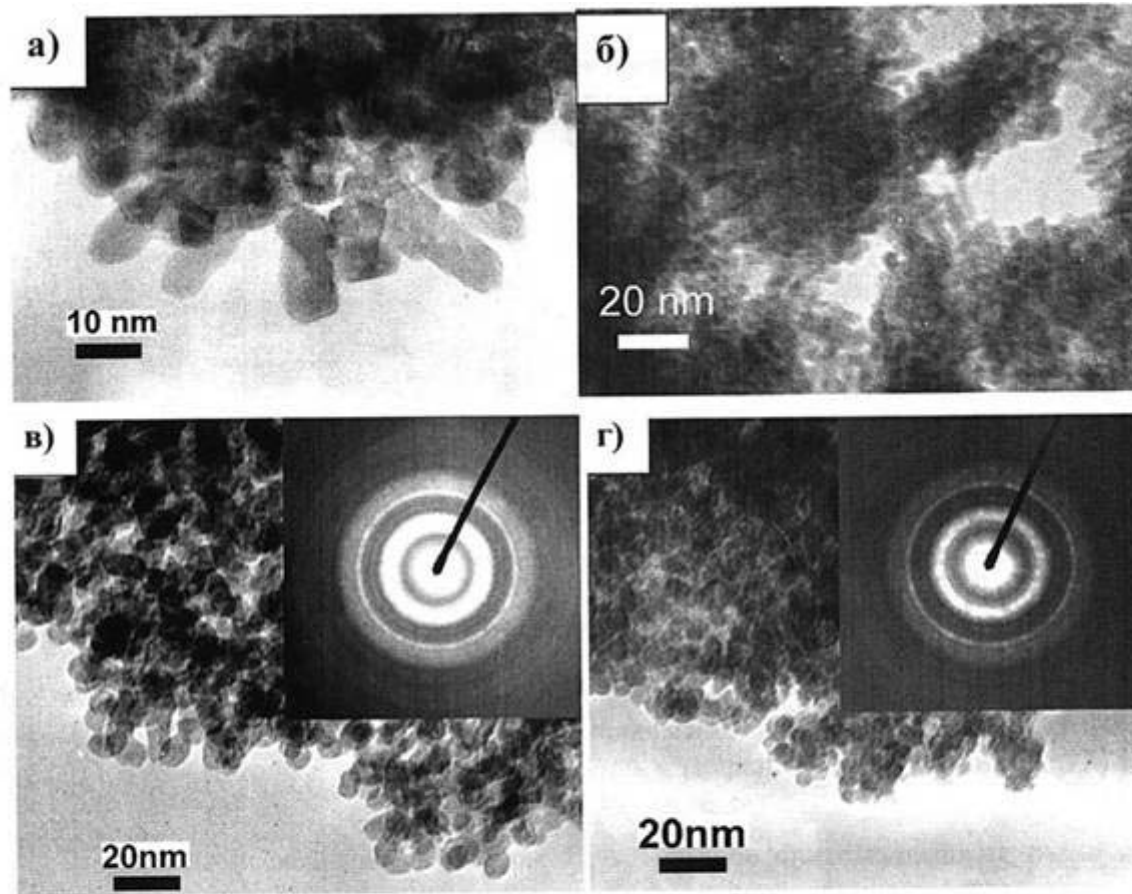


Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

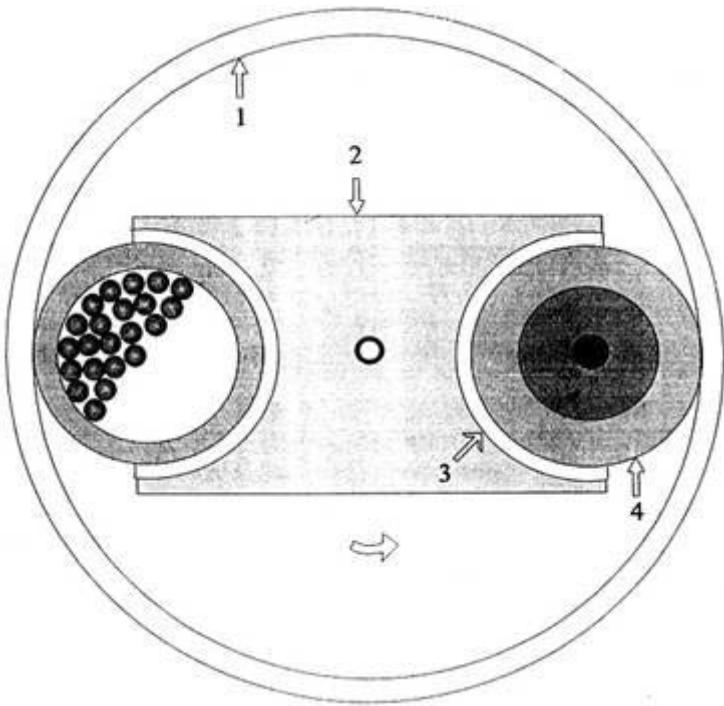


RESS (расширение сверхкритических растворов)

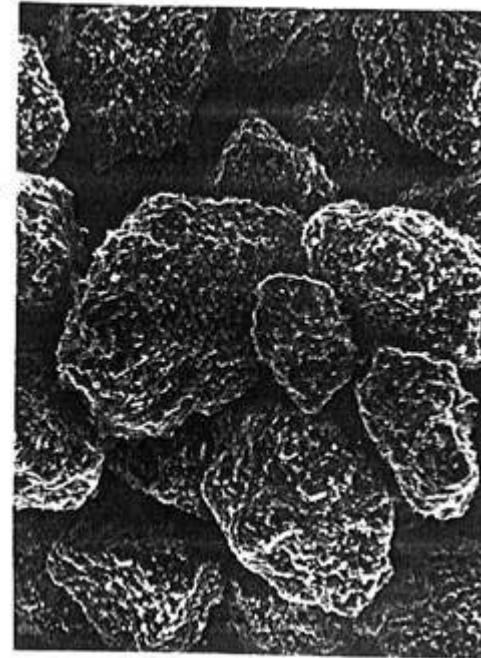
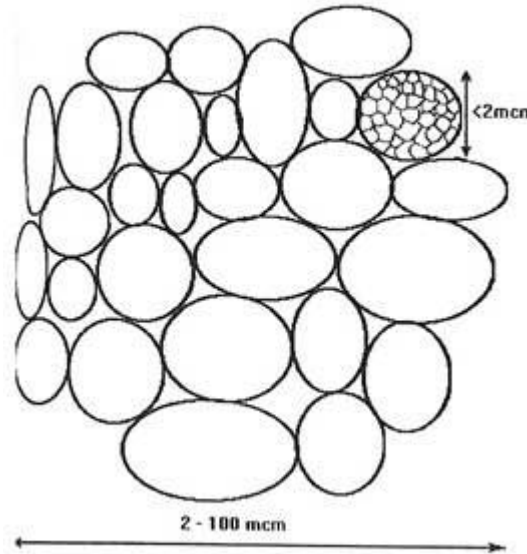


Электронные микрофотографии (ПЭМ) и данные электронной дифракции (на врезках (б и в)) нанокристаллических порошков ZrO_2 , синтезированных из водных растворов нитрата цирконии следующими методами: а) высокотемпературным гидролизом 0,25 М раствора ($T=523$ К, $\tau=6$ ч); б) высокотемпературным гидролизом 0,25 М раствора ($T=403$ К, $\tau=1$ ч); в) RESS-методом ($T=773$ К, $P=100$ МПа, $\tau=6-7$ с, 0,05 М); г) RTDS-методом ($T=623$ К, $P=100$ МПа, $\tau=4-6$ с, 0,05 М).

Помол и диспергирование



**Схема мельницы
планетарного типа**



**Структура агрегатов субмикронных частиц
после помола: деагрегация + активация =
агрегация**

Перемешивание + истирающие / сдвиговые + ударные +
(термические) + (электрические) воздействия + ...
(загрязнения материалом барабана)

Литература

1. **С.П.Губин, Химия кластеров, М.: Наука, 1987, 262 с.**
2. ЖВХО, т.32, н.1, 1987 - полностью посвящен кластерам и кластерным материалам
3. ЖВХО, т.36, н.3, 1991: Р.Хофман «Молекулы, ждущие своих творцов» - с.261 и др. статьи.
4. ЖВХО, т.36, н.6, 1991, в частности: С.П.Губин, Н.К.Еременко, **Кластерные серии:** начальные этапы формирования твердой фазы..., с.718-726., статьи по дисперсным материалам...
5. И.Д.Морохов и др. Ультрадисперсные металлические среды, М.Атомиздат, 1977, 263 с.
6. М.А. Маргулис, Основы звукохимии, М.:Высшая школа, 1984, 272 с.
7. **Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shlyakhtin, Cryochemical Technology of advanced materials, Chapman & Hall, London, 1997, 319 p.**

Контрольные вопросы

1. Напишите формулу для радиуса критического зародыша (гомогенная среда). Нарисуйте график, описывающий вклады поверхностной и объемной энергии в зависимости от размера и укажите, где будет происходить устойчивый рост новой фазы. (2 б.)
2. Что такое кластер? Каковы типичные размеры и формы металлических кластеров? Какие существуют «магические» правила предсказания устойчивости кластеров (3 б.)
3. Для получения каких объектов нужны нанореакторы? (2 б.)
4. Какое(ие) существуют основные свойства/признаки фракталов? (3 б.)
5. Для чего используются мембраны в направленном химическом синтезе? (2 б.)
6. Какие существуют основные методы механического диспергирования? (3 б.)
7. Приведите примеры ультрадисперсных материалов, используемых в науке и промышленности. (2 б.)
8. На каких принципах основан синергизм использования химического и физического воздействия при получении ультрадисперсных материалов (3 б.)?